

Darstellung von 2-Phenyl-cumaronen und
3-Phenyl-, sowie 2-Phenyl-thionaphthenen

von
Herbert Hahn
aus Erlangen

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Darstellung von 2-Phenyl-cumaronen und 3-Phenyl-,
sowie 2-Phenyl-thionaphthenen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

Herbert H a h n

aus
Erlangen

1965

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1965

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. E r n s t

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. D a n n

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1961 bis Oktober 1964 im Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. D a n n, danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stets förderndes Interesse an ihrem Fortgang und für viele wertvolle Ratschläge bei ihrer Durchführung.

Zusammenfassung	1
-----------------------	---

Theoretischer Teil

I :	2-Phenyl-cumarone	3
II :	3-Phenyl-thionaphthene	8
III :	2-Phenyl-thionaphthene	11
	Umsetzungen des 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxids zu langwellig fluoreszierenden Verbindungen	11
	Diamidine des 2-Phenyl-thionaphthens	15
IV :	Fluoreszenzmessungen	19

Experimenteller Teil

Teil I : 2-Phenyl-cumarone

1) 2-Phenyl-cumarone durch direkten Ringschluß

6-Hydroxy-2-phenyl-cumaron (IVa)		27
6-Methoxy-2-phenyl-cumaron (IVb)		28
6-Methoxy-2-(4'-methoxy-phenyl)-cumaron (IVc)		29
6-Methoxy-2-(4'-methyl-phenyl)-cumaron (IVd)		31
6-Hydroxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVe)		32
6-Methoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVf)		33
6-Methoxy-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron (IVs)		34
6-Äthoxycarbomethoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVx)		34
6-Methoxy-2-(3'-nitro-phenyl)-cumaron (IVg)		35
6-Methyl-2-phenyl-cumaron (IVh)		37
6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-cumaron (IVi)		38
6-Methyl-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVk)		39
6-Dimethylamino-2-phenyl-cumaron (IVl)		39
6-Dimethylamino-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVm)		40
6-Dimethylamino-2-(4'-acetamino-phenyl)-cumaron (IVn)		41
2-(4'-Nitro-phenyl)-4,5-(4'-methoxy-benzo)-cumaron (VI)		42

2) 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron-Derivate

N-[4-Cumaronyl-(2')-phenyl-(1)] -maleinimid (IVp)	44
N-[4-Cumaronyl-(2')-phenyl-(1)] -succinimid (IVq)	45
N-[4-Cumaronyl-(2')-phenyl-(1)] -1, 2, 3, 6-tetrahydro- 3, 6-methano-phthalimid (IVr)	47
N-[4-(6'-Methoxy-cumaronyl-(2'))-phenyl-(1)] -maleinimid (IVt)..	48
N-[4-(6'-Methoxy-cumaronyl-(2'))-phenyl-(1)] -succinimid (IVu)..	49
N-[4-(6'-Methoxy-cumaronyl-(2'))-phenyl-(1)] -1, 2, 3, 6- tetrahydro-3, 6-methano-phthalimid (IVv)	49
6-(β-Diäthylamino-äthoxy)-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVw)....	50

Teil II : 3-Phenyl-thionaphthene

(3-Methoxy-phenyl)-(4'-chlor-phenacyl)-sulfid	52
6-Methoxy-3-(4'-chlor-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (XId)	53
6-Methoxy-3-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen (Xa)	55
6-Methoxy-3-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (XIa)	55
6-Methoxy-3-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (XIb) ...	56
6-Methoxy-3-(4'-acetamino-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (XIc)	57
6-Methoxy-3-(3'-nitro-phenyl)-thionaphthen (Xe)	57
6-Methoxy-3-(3'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (XIe)	58
6-Äthoxy-5-methyl-3-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen (Xf)	59
6-Äthoxy-5-methyl-3-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1, 1- dioxid (XI f)	60
6-Äthoxy-5-methyl-3-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1, 1- dioxid (XI g)	61
6-Äthoxy-5-methyl-3-(4'-acetamino-phenyl)-thionaphthen-1, 1- dioxid (XI h)	62
3-(4'-Nitro-phenyl)-4, 5-benzo-thionaphthen (XII)	62
3-(4'-Nitro-phenyl)-4, 5-benzo-thionaphthen-1, 1-dioxid (XIII)	63
(3'-Methyl-phenyl)-(4-methyl-desyl)-sulfid	64

Teil III : 2-Phenyl-thionaphthene

1) <u>Langwellig fluoreszierende Derivate des 2-Phenyl-</u> <u>thionaphthen-1, 1-dioxids</u>	
6-(p-Dimethylamino-benzylidenamido)-2-[4'-(p-dimethylamino-benzylidenamido)-phenyl]-thionaphthen-1, 1-dioxid (XX)	66
2-(4'-Carboxy-phenyl)-6-carboxy-thionaphthen-1, 1-dioxid (XVIII)	67
2-(4'-Methoxycarbonyl-phenyl)-6-methoxycarbonyl-thionaphthen-1, 1-dioxid (XIX)	67
6-[N, N-Bis-(β-hydroxy-äthyl)-amino]-2-[4'-(N, N-bis-(β-hydroxy-äthyl)-amino)-phenyl]-thionaphthen-1, 1-dioxid (XXI)	68
3, 8-Dinitro-thionaphtheno [3, 2-b] thionaphthen-1, 1-1', 1'-tetroxid (XXII)	69
2) <u>Diamidine des 2-Phenyl-thionaphthens</u>	
(3-Methyl-phenyl)-(3'-brom-phenacyl)-sulfid (XXVc).....	72
6-Methyl-2-(3'-brom-phenyl)-thionaphthen (XXVIId)	72
2-(3'-Brom-phenyl)-6-cyano-thionaphthen (XXVIf)	73
2-(3'-Cyano-phenyl)-6-cyano-thionaphthen (XXVIf)	75
2-(3'-Amidino-phenyl)-6-amidino-thionaphthen-dihydrochlorid-dihydrat (XXVIg)	76
2-(4'-Cyano-phenyl)-6-cyano-thionaphthen-1, 1-dioxid (XXVIIa)...	79
2-(4'-Amidino-phenyl)-6-amidino-thionaphthen-1, 1-dioxid-dihydrochlorid-dihydrat (XXVIIb)	79
(4-Methyl-phenyl)-(4'-methyl-phenacyl)-sulfid (XXVb)	81
6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen (XXVIa)	81
(4-Brom-phenyl)-(4'-brom-phenacyl)-sulfid (XXVe)	82
Literaturverzeichnis	84
Lebenslauf	87

Zusammenfassung

Aus 3-Hydroxy-, 3-Methoxy-, 3-Methyl-, 3-Dimethylamino-phenol, sowie 2-Hydroxy-6-methoxy-naphthalin einerseits und ω -Chlor-, ω -Hydroxy-, ω -Chlor-4-methoxy-, ω -Brom-4-methyl-, ω -Brom-4- oder 3-nitro-, ω -Hydroxy-4-nitro-acetophenon andererseits wurden durch erstmaligen, direkten Ringschluß mit Phosphor(V)-oxid oder wasserfreiem Zinkchlorid eine Reihe von substituierten 2-Phenyl-cumaronen dargestellt und die Ringschlußbedingungen studiert. So dargestelltes 6-Methoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron wurde über das Amin zum nicht fluoreszierenden Maleinimid-Derivat umgesetzt. Beim Aufheben der Doppelbindung durch Anlagerung von Wasserstoff entstand das fluoreszierende Bernsteinsäureimid-Derivat, ebenso entstand durch Dien-Synthese mit Cyclopentadien ein fluoreszierendes Addukt.

Aus 3-Methoxy-, 3-Äthoxy-4-methyl-thiophenol, sowie β -Thionaphthol einerseits und ω -Brom-4- oder 3-nitro-acetophenon andererseits wurden durch direkten Ringschluß mit Zinkchlorid substituierte 3-Phenyl-thionaphthene dargestellt und zu den 1,1-Dioxiden oxydiert. Ihre Struktur wurde bewiesen.

Durch Reaktion von 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid mit Äthylenoxid oder 4-Dimethylamino-benzaldehyd wurden langwellig fluoreszierende 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxide dargestellt. Das Thionaphtheno[3,2-b]thionaphthen-1,1-1',1'-tetroxid wurde nitriert.

2-(3'-Amidino-phenyl)-6-amidino-thionaphthen wurde über das 6-Methyl-2-(3'-brom-phenyl)-thionaphthen, sowie 2-(4'-Amidino-phenyl)-6-amidino-thionaphthen-1,1-dioxid über das 2-(4'-Cyano-phenyl)-6-cyano-thionaphthen-1,1-dioxid wegen möglicher trypanocider Wirksamkeit dargestellt. Bei dem Versuch, 2-(4'-Amidino-phe=

nyl)-5-amidino-thionaphthen zu synthetisieren, wurden beim Ringschluß von (4-Methyl-phenyl)-(4'-methyl-phenacyl)-sulfid mit Aluminiumchlorid nur 6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen mit von 5- in 6-Stellung gewanderter Methylgruppe und beim Ringschluß von (4-Brom-phenyl)-(4'-brom-phenacyl)-sulfid mit Aluminiumchlorid nur 2-(4'-Brom-phenyl)-thionaphthen mit Bromabspaltung in 5-Stellung gefaßt.

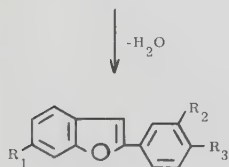
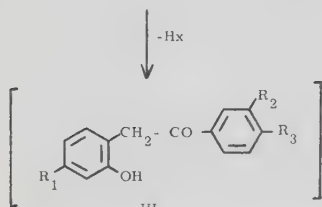
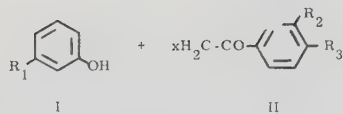
Verschiedene UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden aufgenommen und ausgewertet.

2-PHENYL-CUMARONE

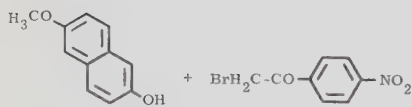
2-Phenyl-cumarone zeichnen sich durch eine hohe Ausbeute an Fluoreszenzlicht aus ¹⁾. Ihr Fluoreszenzmaximum liegt im allgemeinen im ultravioletten oder im kurzwelligen, sichtbaren Bereich. Sie können aus den verschiedenartigsten Vorprodukten durch alkalischen ^{4, 5, 6)} oder sauren ^{2, 3, 7, 8)} Ringschluß erhalten werden. So erhält man aus Phenol und ω -Brom-acetophenon mit Natriumhydroxid in Wasser oder mit Kaliumkarbonat in Aceton das ω -Phenoxy-acetophenon, das durch Ringschluß mit wasserfreier Flußsäure ²⁾ über das 3-Phenyl-cumaron in das 2-Phenyl-cumaron übergeführt werden kann. In analoger Reaktion erhält man aus dem über Thiophenol und ω -Brom-acetophenon darstellbaren Phenyl-phenacyl-sulfid das 2-Phenyl-thionaphthen ²⁾. Hingegen entsteht aus (3-Methoxy-phenyl)-phenacyl-sulfid vorzugsweise 6-Methoxy-3-phenyl-thionaphthen ¹⁶⁾; dasselbe ist mit geringer Ausbeute angeblich in 6-Methoxy-2-phenyl-thionaphthen umgelagert worden ¹⁷⁾. Infolgedessen war zu vermuten, daß sich beispielsweise beim Ringschluß von ω -(3'-Methoxy-phenoxy)-acetophenon ebenfalls vorzugsweise das sicher nicht fluoreszierende 6-Methoxy-3-phenyl-cumaron und nicht das gewünschte fluoreszierende 6-Methoxy-2-phenyl-cumaron bilden würde.

Mit Hilfe dieser Fluoreszenz und der Dünnschichtchromatographie wurde in umfangreichen Vorversuchen eine Eintopfreaktion der Phenole (I) mit den Acetophenonen (II) zu den gewünschten 2-Phenyl-cumaronen (IV) festgestellt. Bei dieser Reaktion erfolgte mit ziemlicher Sicherheit zuerst Alkylierung in o-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe unter Abspaltung von HX. Das hierbei gebildete, nicht gefaßte Zwischenprodukt (III), ein Desoxybenzoin, schloß sofort unter Wasserabspaltung den Ring zum Derivat des 2-Phenyl-cumarons, wie es bekannt ist bei den 2'-Methoxy-desoxybenzoinen, die bei der Ätherspal-

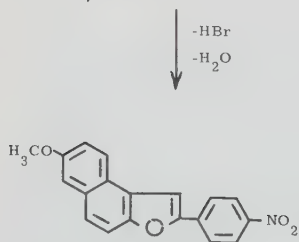
Formelschema I



IV



V



VI

II	x	IV	R ₁	R ₂	R ₃
a)	Cl	a)	OH	H	H
b)	OH	b)	OCH ₃	H	H
c)	Cl	c)	OCH ₃	H	OCH ₃
d)	Br	d)	OCH ₃	H	CH ₃
e)	Br	e)	OH	H	NO ₂
f)	OH	f)	OCH ₃	H	NO ₂
g)	Br	g)	OCH ₃	NO ₂	H
h)	Cl	h)	CH ₃	H	H
i)	Cl	i)	CH ₃	H	CH ₃
k)	Br	k)	CH ₃	H	NO ₂
l)	Cl	l)	N(CH ₃) ₂	H	H
m)	Br	m)	N(CH ₃) ₂	H	NO ₂

IV	R ₁	R ₃	
n)	N(CH ₃) ₂	NHCOCH ₃	
o)	H	NH ₂	4, 5)
p)	H		
q)	H		
r)	H		
s)	OCH ₃	NH ₂	
t)	OCH ₃		
u)	OCH ₃		
v)	OCH ₃		
w)	OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	NO ₂	
x)	OCH ₂ COOC ₂ H ₅	NO ₂	

tung mit Jodwasserstoff oder Aluminiumbromid sofort den Ring zu 2-Phenyl-cumaronen schließen⁸⁾.

Ausschlaggebend für das Eintreten der Alkylierung war die Reaktionsfähigkeit in o-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe, bedingt durch den Substituenten R_1 an dem im Überschuß eingesetzten Phenol. Stellte R_1 eine Hydroxy-, Methoxy- oder Dimethylamino-Gruppe dar, so erfolgte die Alkylierung und damit die Gesamtreaktion mit brauchbaren Ausbeuten (15-90 %), während eine Methylgruppe in dieser Stellung die Reaktion nur unter sehr viel härteren Bedingungen mit geringeren Ausbeuten erlaubte. Setzte man unsubstituiertes Phenol bei der Reaktion ein, so erfolgte wegen Alkylierung in 4-Stellung kein Cumaronringschluß. Mit 2-Hydroxy-6-methoxy-naphthalin konnte das 2-(4'-Nitro-phenyl)-4,5-(4'-methoxy-benzo)-cumaron (VI) erhalten werden, obwohl unsubstituiertes 2-Hydroxy-naphthalin kein Ringschlußprodukt ergab.

Die zum Ringschluß verwendeten Acetophenon-Derivate waren am Benzolring entweder unsubstituiert oder trugen in p-Stellung eine Methoxy-, Methyl- oder Nitrogruppe. Diese Substituenten am Benzolring des Acetophenons waren für den Ringschlußerfolg von untergeordneter Bedeutung. Auffallend gute Ausbeuten wurden mit ω -Brom-4-nitro-acetophenon erhalten, weniger günstige mit ω -Brom-3-nitro-acetophenon. Mit ω, ω' -Dichlor-4,4'-diacetyl-diphenyl konnte mit Resorcinmonomethyläther kein doppelter Ringschluß erzwungen werden.

Erste Ringschlußversuche zur Darstellung von IVa, IVb und IVf mit ω -Hydroxy- und ω -Hydroxy-4-nitro-acetophenon mit Polyphosphorsäure bei verschiedenen Temperaturen ließen dünnschichtchromatographisch zwar in jedem Falle die Bildung eines fluoreszierenden Produktes feststellen, dessen Isolierung jedoch nie gelang. Erst als man die Alkylierung mit Phosphor(V)-oxid in siedendem Toluol durchführte, erhielt man IVb und IVf in Substanz. Der Ersatz des Phosphor(V)-oxids durch wasserfreies Zinkchlorid erlaubte es, die

ω -Chlor- und ω -Brom-acetophenone bei der Alkylierung mit dem gleichen Erfolg einzusetzen, wobei Aluminiumoxid und Phosphor(V)-oxid zugesetzt wurden, um eine in Toluol rührfähige Masse zu erhalten. Auch Phosphoroxychlorid wurde gelegentlich mit Erfolg verwendet. All diesen Alkylierungen war gemeinsam, daß sie in einem organischen Lösungsmittel, meist Toluol, in der Hitze durchgeführt wurden. Versuchte man, die Reaktion ohne Lösungsmittel auszuführen, so verharzten die Ansätze alle mit Ausnahme eines Ansatzes, bei welchem m-Kresol als Reaktionspartner in großem Überschuß verwendet wurde.

Bei der Darstellung des 6-Hydroxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumarons (IVe) gelang es erstmals, die Alkylierung mit Zinkchlorid in der Schmelze bei 140° durchzuführen. Um ein Verharzen zu verhindern, setzte man dem Gemisch Harnstoff zu, ein Kunstgriff, den bereits F. E b e l und W. D e u s c h e l ⁹⁾ in einem anderen Zusammenhang bei Ringschlüssen mit Aluminiumchlorid in der Schmelze mit Erfolg angewendet hatten. Der Ringschluß konnte in einem Becherglas durchgeführt werden. Durch Zugabe einer geringen Phosphor(V)-oxid-Menge wurde das freiwerdende Wasser gebunden, was eine deutliche Erhöhung der Ausbeute zur Folge hatte. Diese Zinkchlorid-Harnstoff-Phosphor(V)-oxid-Schmelze stellte sich als beste, neue Methode heraus, sodaß sie bei allen nachfolgenden Ringschlüssen mit 3-Hydroxy- und 3-Methoxy-phenol angewendet wurde. Mit m-Kresol erfolgt keine Reaktion. Eine etwaige Schmelze mit dem sauerstoffempfindlichen m-Dimethylaminophenol hätte man vermutlich unter Stickstoff auszuführen.

Obwohl im Laufe der Versuche verschiedene Ringschlußverfahren ausprobiert wurden, ergeben sich für die erstmals durchgeführte Eintopfreaktion folgende Merkgelien:

- 1) Die Zinkchlorid-Harnstoff-Phosphor(V)-oxid-Schmelze liefert

die besten Ausbeuten.

2) Die phenolische Komponente muß metasubstituiert sein; für die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Substituenten gilt: $\text{HO} \sim \text{CH}_3\text{O} \sim \text{N}(\text{CH}_3)_2 \gg \text{CH}_3$.

3) Für die Ausbeute in Abhängigkeit von der para- oder metasubstituierten, ketonischen Komponente gilt: ω -Chlor- $\gg$ ω -Brom-acetophenon; $\text{p-NO}_2 \gg \text{m-NO}_2 \sim \text{p-OCH}_3 \sim \text{p-CH}_3 \sim \text{p-H}$.

Daß es sich bei den, nach einer der oben beschriebenen Varianten des direkten Ringschlusses, erhaltenen Verbindungen um substituierte 2-Phenyl-cumarone handelt, wurde bewiesen durch Vergleich ihrer UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektren mit denen anderweitig erhaltener ^{4, 7, 13)} 2-Phenyl-cumarone, sowie durch Identität von IVf mit dem von H. S t o r k ⁴⁾ aus (5-Methoxy-2-formyl-phenyl)-(4'-nitro-benzyl)-äther durch Ringschluß mit Natriummethylat erhaltenen 6-Methoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumarone.

Fluoreszierende 2-(4'-Amino-phenyl)-cumarone verlieren, wenn man die Aminogruppe mit einem organischen Säuretest acyliert, der in Konjugation zur CO-Gruppe eine aromatische oder aliphatische Doppelbindung enthält, ihr Fluoreszenzvermögen ^{4, 7)}. Bei einem Acylierungsprodukt ohne diese Doppelbindung bleibt die Fluoreszenz jedoch erhalten.

Auf Grund dieser Tatsache bestand die Aussicht, die Fluoreszenz eines aromatischen Amins durch Acylierung mit einem Säurerest mit sehr reaktionsfähiger Doppelbindung zu unterdrücken und die Fluoreszenz durch Addition an diese Doppelbindung wieder hervorzurufen. Man setzte zu diesem Zweck IVo, bzw. IVs mit Maleinsäureanhydrid in 2 Stufen durch Acylierung und anschließenden Ringschluß mit Natriumacetat in Essigsäureanhydrid ¹¹⁾ zu IVp, bzw. IVt um. Diese Verbindungen zeigten erwartungsgemäß im UV-Licht keine Fluoreszenz. Wurde die Doppelbindung hydriert, so fluoreszierten die Hydrierungs-

produkte IVq und IVu wieder.

Durch Dien-Synthese von IVp und IVt in Xylol bei etwa 100° mit Cyclopentadien ¹²⁾ erhielt man in guter Ausbeute die im UV-Licht fluoreszierenden Verbindungen IVr und IVv. Die Hoffnung, diese Diensynthese mit acetyliertem Vitamin D2 als Dien-Komponente durchführen zu können, erfüllten sich jedoch nicht. Man erhielt dabei in der Hitze in Lösung ein Gemisch aus mehreren fluoreszierenden Substanzen, in der Kälte erfolgte, ebenso wie bei Versuchen mit Sorbinsäure keine Reaktion. Bei Versuchen, IVp und IVt mit Schwefelwasserstoff, Thiophenol und 1-Cystein umzusetzen, wurden merkwürdigerweise keine fluoreszierenden Reaktionsprodukte erhalten, obwohl Maleinimid und N-substituierte Maleinimid-Derivate rasch SH-Verbindungen an die Doppelbindung addieren ³⁶⁾. Somit mußte die Hoffnung begraben werden, eine Fluoreszenz-Nachweisreaktion für SH-Gruppen zu entwickeln.

Um zu wasserlöslichen 2-Phenyl-cumaronen zu gelangen, setzte man IVe mit Diäthylamino-äthylchlorid, bzw. Monobromessigsäure-äthylester zu IVw und IVx um.

3-PHENYL-THIONAPHTHENE

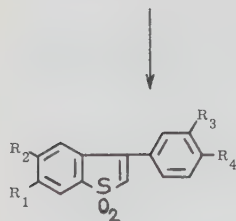
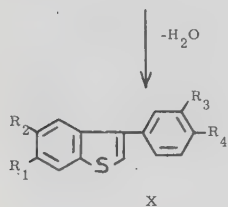
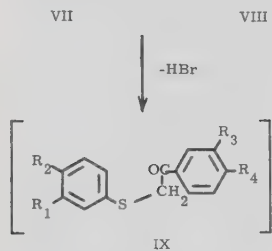
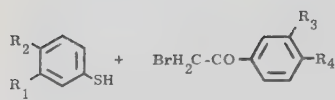
Nachdem die vorstehend beschriebene Reaktion von Resorcinmonomethyläther mit ω -Chlor-acetophenon oder ω -Brom-3-nitro-acetophenon direkt substituierte 2-Phenyl-cumaron-Verbindungen ergibt, interessierte es zu erfahren, ob durch eine gleichartige Reaktion von 3-Methoxy- (VII: $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{H}$) und 3-Äthoxy-4-methyl- (VII: $R_1 = \text{OC}_2\text{H}_5$; $R_2 = \text{CH}_3$) -thiophenol mit ω -Brom-4-, sowie 3-nitro-acetophenon (VIII) etwa auch direkt 2-Phenyl-thionaphthen-Verbin-

dungen erhältlich sind. Als Kondensationsmittel verwendete man wasserfreies Zinkchlorid, suspendiert in Toluol, dem zur Verbesserung der Rührfähigkeit Phosphor(V)-oxid und Aluminiumoxid zugesetzt wurden. Die auf diese Weise erhaltenen Ringschlußprodukte fielen in fast allen Fällen sehr rein und mit brauchbaren Ausbeuten (40-50 % d. Th.) an. Auch die Oxydation mit 30 proz. H_2O_2 in Eisessig in der Hitze zu den 1, 1-Dioxiden XIa, e, f und XIII bereitete keine Schwierigkeiten. Die Ausbeute an den Aminen XIb und XIg bei Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und anschließender Entzinnung mit 4n Natronlauge befriedigte nicht recht, sodaß man bei einer Wiederholung der Versuche entweder auf eine alkalische Entzinnung verzichten würde oder die Reduktion mit Eisen vorzunehmen hätte. Die erhaltenen Amine (XIb und XIg), sowie ihre Acetylprodukte (XIc und XIh) zeigten keine Fluoreszenz, was den bisher mit 2-Phenyl-thionaphthenen gemachten Erfahrungen^{4, 7, 13)} widersprach. Deshalb nahm man an, daß es sich nicht um die erhofften 2-Phenyl-thionaphthen-Verbindungen, sondern um 3-Phenyl-thionaphthen-Verbindungen²⁾ handelte.

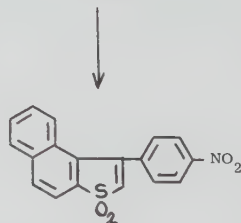
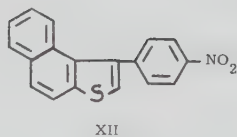
Der Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß es sich um 3-Phenyl-thionaphthene handelt, wurde folgendermaßen erbracht: Man oxydierte Xa zu XIa, reduzierte es mit Zinn(II)-chlorid zu XIb, diazotierte dieses Amin und tauschte die diazotierte Aminogruppe gegen Chlor aus. Das so erhaltene XIId war nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und UV-Absorption identisch mit 6-Methoxy-3-(4'-chlor-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid, das man nach bekannter Weise¹⁶⁾ aus (3-Methoxy-phenyl)-(4'-chlor-phenacyl)-sulfid durch Ringschluß in Polyphosphorsäure bei 100° und anschließende Oxydation zum 1, 1-Dioxid erhalten hatte.

Offenbar läuft bei der Reaktion von Thiophenolen mit ω -Brom-acetophenon-Verbindungen eine S-Alkylierung zu Thioäthern der C-Alkylierung den Rang ab, während bei dem vorstehend beschriebenen, direkten Ringschluß zu 2-Phenyl-cumaron-Verbindungen die C-Alky-

Formelschema II



X	XI	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a)	a)	OCH ₃	H	H	NO ₂
-	b)	OCH ₃	H	H	NH ₂
-	c)	OCH ₃	H	H	NHCOCH ₃
d)	d)	OCH ₃	H	H	Cl
e)	e)	OCH ₃	H	NO ₂	H
f)	f)	OC ₂ H ₅	CH ₃	H	NO ₂
-	g)	OC ₂ H ₅	CH ₃	H	NH ₂
-	h)	OC ₂ H ₅	CH ₃	H	NHCOCH ₃



lierung zu Desoxybenzoinen rascher verläuft als eine O-Alkylierung.

Die guten Erfahrungen, die man mit der oben beschriebenen Zinkchlorid-Harnstoff-Phosphor (V)-oxid-Schmelze bei der Darstellung von substituierten 2-Phenyl-cumaronen machte, lassen vermuten, daß diese oder eine ähnliche Schmelze mit Aluminiumchlorid sich zur Synthese des 6-Methoxy-3-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthens gut eignen dürfte.

6-Methoxy-2,3-diphenyl-thionaphthen kann aus (3-Methoxy-phenyl)-desyl-sulfid, das man aus 3-Methoxy-thiophenol und Desylbromid erhält, durch Ringschluß in Polyphosphorsäure bei 100° erhalten werden¹⁶⁾, jedoch gelingt es nicht, diese Ringschlußreaktion mit unsubstituiertem Phenyl-desyl-sulfid zu 2,3-Diphenyl-thionaphthen durchzuführen¹⁸⁾. Man untersuchte nun, ob ein Ersatz des 3-Methoxy-thiophenols durch 3-Methyl-thiophenol möglich ist. Aus 3-Methyl-thiophenol und 4-Methyl-desyl-bromid stellte man zuerst in bekannter Weise^{7, 16, 19)} das (3'-Methyl-phenyl)-(4-methyl-desyl)-sulfid her. Bei den nachfolgenden Ringschlußversuchen gelang es jedoch in keinem Falle, ein eindeutiges Ringschlußprodukt zu erhalten.

2-PHENYL-THIONAPHTHENE

Umsetzungen des 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxids zu langwellig fluoreszierenden Verbindungen.

Das 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid besitzt eine kräftige, blauviolette Fluoreszenz mit dem Maximum bei $\tilde{\nu} = 24 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁾. Durch Einführen von einer oder zwei Aminogruppen an verschiedenen Stellen des Moleküls^{7, 16)} gelingt es, die Fluoreszenz längerwellig zu verschieben. Das Optimum dieser Aminoverbindungen stellt das 6-

Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid ⁷⁾ dar, dessen Fluoreszenzmaximum im gelben Spektralbereich bei $\tilde{\nu} = 17,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, gemessen mit dem RCA 1P28 Sekundärelektronenvervielfacher ^{x)} und bei $\tilde{\nu} = 19 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, gemessen mit dem RCA 7201 SEV liegt. Will man das Maximum der Fluoreszenz dieses 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxids noch weiter in den langwelligen Spektralbereich verschieben, so kann das geschehen durch Anbau weiterer konjugiert-ungesättigter Systeme oder durch Alkylierung der Aminogruppe.

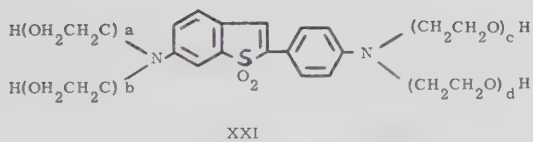
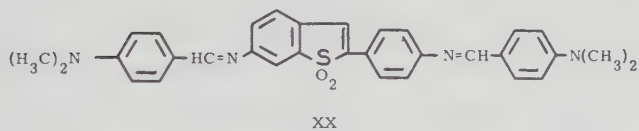
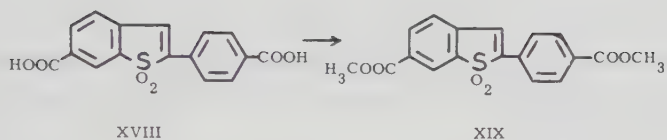
So erhielt man durch Umsetzen mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in guter Ausbeute 6-(p-Dimethylamino-benzylidenamido)-2-[4'-(p-dimethylamino-benzylidenamido)-phenyl]-thionaphthen-1,1-dioxid (XX), eine tiefrot gefärbte Verbindung, die in Dimethylformamid schwach gelborange fluoreszierte, mit dem Fluoreszenzmaximum bei $\tilde{\nu} = 16,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (gemessen mit dem RCA 7201 SEV).

Der Ersatz der beiden Aminogruppen in 6- und 4'-Stellung am 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid durch 2 Carboxylgruppen brachte gegenüber dem unsubstituierten 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid eine bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums um nur $2,2 \cdot 10^3$ Wellenzahlen ($\tilde{\nu} = 21,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Daraus ist ersichtlich, daß der Einfluß selbst einer einzigen Aminogruppe in 4'-Stellung am 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid ($\tilde{\nu} = 20,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) ¹³⁾ auf die bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzspektrums noch größer ist, als der von zwei Carboxylgruppen an den Stellen der längsten Konjugation.

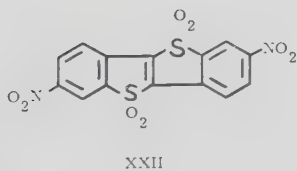
Alkylierte man 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid mit Äthylenoxid, so konnte ein dünnschichtchromatographisch einheitliches Reaktionsprodukt mit vier Äthylenoxidgruppen, vermutlich ein 6-[N,N-Bis-(β -hydroxyäthyl)-amino]-2-[4'-(N,N-bis-(β -

x) Sekundärelektronenvervielfacher wird im folgenden mit SEV abgekürzt.

Formelschema III



$$a = b = c = d = 1$$



hydroxyäthyl)-amino)- phenyl]-thionaphthen-1, 1-dioxid (XXI) erhalten werden, dessen Fluoreszenzmaximum bei $\tilde{\nu}=17,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (gemessen mit dem RCA 7201 SEV) liegt. Alkylierungsreaktionen wurden sowohl in gläsernen Druckgefäßen, als auch in Stahlbomben ausgeführt. Dabei gelang es nur einmal, ein dünnschichtchromatographisch einheitliches Produkt zu erhalten, während in allen anderen Fällen Gemische verschiedener Hydroxyäthylierungsprodukte erhalten wurden, die sich jedoch hinsichtlich ihrer Fluoreszenz nicht voneinander unterscheiden.

Eine weitere Möglichkeit zur bathochromen Verschiebung der Fluoreszenz besteht in einer Veränderung des 2-Phenyl-thionaphthen-1, 1-dioxid-Grundkörpers selbst. So besitzt das von G. Volz²¹⁾ erhaltene, schwer zugängliche Thionaphtheno[3, 2-b] thionaphthen-1, 1-1', 1'-tetroxid eine kräftige, hellblaue Fluoreszenz mit dem Maximum bei $\tilde{\nu} = 21,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ¹³⁾. Sein Fluoreszenzmaximum wurde also gegenüber dem des 2-Phenyl-thionaphthen-1, 1-dioxids um $2,8 \cdot 10^3$ Wellenzahlen bathochrom verschoben. Demzufolge sollte das Fluoreszenzmaximum eines Diamins im roten Spektralbereich bei $\tilde{\nu} \sim 14-15 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ liegen.

Bei dem Versuch, zum Diamin zu gelangen, nitrierte man das Thionaphtheno[3, 2-b] thionaphthen-1, 1-1', 1'-tetroxid²¹⁾ mit Salpetersäure ($d = 1,52$). Man erhielt mit guter Ausbeute ein Dinitroprodukt, dem in Analogie zur Nitrierung des 2-Phenyl-thionaphthen-1, 1-dioxids²¹⁾ die Struktur XXII zugeschrieben wurde. Es zeigte erwartungsgemäß keine Fluoreszenz. Bei dem Versuch, XXII zum Diamin zu reduzieren, konnte wegen Substanzmangels jedoch noch kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden.

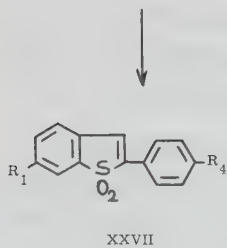
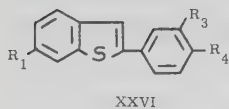
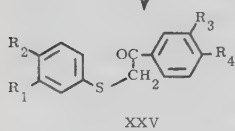
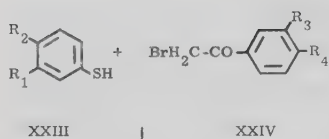
Diamidine des 2-Phenyl-thionaphthens

ω, ω' -Diamidine der verschiedensten Grundmoleküle werden als Therapeutica und Prophylactica gegen Trypanosomeninfektionen, wie etwa das Anfangsstadium der afrikanischen, menschlichen Schlafkrankheit, angewandt ¹⁵⁾²⁹⁾³¹⁾. 1939 synthetisierten A. J. Ewins und J. N. Ashley ²³⁾ das stark trypanocide "Stilbamidin", ein trans-4,4'-Diamidino-stilben, indem sie trans-4,4'-Dicyano-stilben nach einem bereits von A. Pinner ²⁴⁾ beschriebenen Verfahren in den salzsauren Diiminoäther überführten und diesen mit Ammoniak in Äthanol zum Diamidin umsetzten, 1950 erschien eine Arbeit von J. D. Bower, F. F. Stephens und D. G. Wiberley ²⁵⁾ über eine Anzahl von wirksamen Diamidinen aus der Reihe des 2-Phenyl-benzoxazols, -benzimidazols und -benzthiazols. Auf Grund der Ähnlichkeit des 2-Phenyl-thionaphthens mit den oben angeführten Grundmolekülen bestand die Hoffnung, durch Einführen von 2 Amidinogruppen in das 2-Phenyl-thionaphthen-Grundmolekül ebenfalls trypanocid wirkende Diamidine zu erhalten, 1962 synthetisierte deshalb E. Hieke ²⁰⁾ das 6-Amidino-2-(4'-amidino-phenyl)-thionaphthen (XXVIc), das eine gute Wirksamkeit gegen Trypanosomeninfektionen besitzt.

Um zu untersuchen, inwieweit die Stellung der beiden Amidinogruppen am 2-Phenyl-thionaphthen für die Wirksamkeit von Bedeutung ist, wurde das 2-(3'-Amidino-phenyl)-6-amidino-thionaphthen (XXVIg) hergestellt. Gleichzeitig wurde versucht, auch das 2-(4'-Amidino-phenyl)-5-amidino-thionaphthen zu synthetisieren. Zur Prüfung der Wirksamkeit bei Verwendung des 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxids als Grundmolekül stellte man das 2-(4'-Amidino-phenyl)-6-amidino-thionaphthen-1,1-dioxid (XXVIIb) her.

Bei der Synthese von XXVIg, die bis zum 2-(3'-Brom-phenyl)-6-cyano-thionaphthen (XXVIe) dem von E. Hieke ²⁰⁾ angegebenen Weg folgte, ging man vom m-Thiokresol aus, das man in Abänderung

Formelschema IV



XXV	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a)	CH ₃	H	H	CH ₃
b)	H	CH ₃	H	CH ₃
c)	CH ₃	H	Br	H
d)	H	CH ₃	Br	H
e)	H	Br	H	Br

XXVI	R ₁	R ₃	R ₄
a)	CH ₃	H	CH ₃
b)	CN	H	CN
c)		H	
d)	CH ₃	Br	H
e)	CN	Br	H
f)	CN	CN	H
g)			H

XXVII	R ₁	R ₄
a)	CN	CN
b)		

der von A. Delisle¹⁹⁾ angegebenen und von R. Rößler¹⁶⁾ variierten Methode unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalzbad in methanolischer Kalilauge mit 3,ω-Dibromacetophenon umsetzte. Der Ringschluß zum 6-Methyl-2-(3'-brom-phenyl)-thionaphthen (XXVIId) erfolgte mit der zweifachen molaren Menge Aluminiumchlorid in Chlorbenzol. Mit N-Brom-succinimid führte man Brom in die Methylgruppe ein und wandelte den Brommethylrest durch eine Sommelet-Reaktion in die Formylgruppe um. Über das Oxim stellte man das Mononitril (XXVIe) her. Die zweite Cyanogruppe führte man durch Austausch des Broms in 3'-Stellung mit Kupfer(I)-cyanid in Chinolin^{28, 37)} ein. Durch Einleiten von HCl-Gas in die Suspension des Dinitrils (XXVIIf) in einer Mischung von absolutem Alkohol und Chloroform stellte man den salzsauren Iminoäther her, den man durch Auflösen in mit NH₃ gesättigtem, absolutem Alkohol in das Diamidin (XXVIg) umwandelte. Daneben stellte man XXVIg auch nach einem von M.W. Partridge und F.W. Short²⁷⁾ beschriebenen Verfahren aus XXVIIf durch Schmelzen mit Ammoniumthiocyanat her. Das dabei anfallende Diamidin war jedoch, wie Dünnschichtchromatogramm und Schmelzpunkt zeigten, verunreinigter als das über den Iminoäther erhaltene.

Bei der vermuteten Darstellung von 2-(4'-Amidino-phenyl)-5-amidino-thionaphthen wurde das aus p-Thiokresol und ω-Brom-4-methyl-acetophenon erhaltene (4-Methyl-phenyl)-(4'-methyl-phenacyl)-sulfid (XXVb) mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol in der von R. Rößler beschriebenen Weise¹⁶⁾ umgesetzt. Das Reaktionsprodukt war, wie sich erst sehr viel später herausstellte, das von E. Hieke²⁰⁾ erhaltene 2-(4'-Methyl-phenyl)-6-methyl-thionaphthen (XXVIa).

Den Anstoß zu dieser nachträglichen Aufklärung gab die Beobachtung von H.-H. Misere²⁶⁾, der bei dem Versuch, 5-Methyl-2-(3'-brom-phenyl)-thionaphthen aus XXVd durch Ringschluß mit

Aluminiumchlorid in Chlorbenzol zu synthetisieren, die Beobachtung machte, daß er je nach Menge des eingesetzten Aluminiumchlorids (1,25 - 2 Mol / Mol XXVd) Reaktionsprodukte mit verschiedenen Schmelzpunkten bekam, die sich dünnschichtchromatographisch nicht unterschieden. Die Unterschiede bei den Schmelzpunkten blieben bei allen Reinigungsversuchen bestehen. Daß in jedem Falle Wanderung des Phenylrestes von der 3- zur energetisch begünstigten 2-Stellung eingetreten war, konnte er durch Dünnschichtchromatogramm und Fluoreszenzversuche nachweisen.

Durch Vergleich der Schmelzpunkte - die Misch-Schmelzpunkte zeigten keine Depression - der auf der Grundlage von m- und p-Thiokresol beim Ringschluß mit 2 Mol Aluminiumchlorid je Mol Thioäther erhaltenen Reaktionsprodukte stellte man fest, daß die jeweiligen Substanzpaare identisch waren. Gemische der Thioäther (XXVa-d) schmolzen unter Depression. Man nimmt an, daß beim Ringschluß die 6-Methyl-2-phenyl-thionaphthene gebildet wurden, da die 6-Stellung am 2-Phenyl-thionaphthen gegenüber der 5-Stellung energetisch begünstigt ist, was aus Vergleichen des 2-Phenyl-thionaphthens mit dem trans-Stilben hervorgeht. Zum anderen stellte man bei Ringschlußversuchen von XXVc mit wechselnden Mengen Aluminiumchlorid unter sonst konstanten Bedingungen fest, daß man immer das gleiche Produkt mit unverändertem Schmelzpunkt erhielt. Diese Erscheinung der Verschiebung der Methylgruppe verwundert nicht, da Wanderungen von Alkylgruppen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid innerhalb eines einzigen Moleküls oder der Austausch von Alkylgruppen zwischen verschiedenen Molekülen ^{33, 34)} keine allzugroße Seltenheit sind.

Bei dem Versuch, das 2-(4'-Amidino-phenyl)-5-amidino-thionaphthen über die Dibromverbindung zu erhalten, stellte man fest, daß der Ringschluß mit Aluminiumchlorid unter Abspaltung des Broms am Thionaphthenring eintrat. Dieselbe Beobachtung hatte kurz vorher P. Nickel ³²⁾ gemacht, der versucht hatte, 6-Brom-2-(4'-brom-

phenyl)-thionaphthen aus (3-Brom-phenyl)-(4'-brom-phenacyl)-sulfid durch Ringschluß mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol darzustellen. In beiden Fällen war, wie durch Vergleich der Schmelzpunkte und durch Misch-Schmelzpunkt festgestellt wurde, das 2-(4'-Brom-phenyl)-thionaphthen entstanden.

FLUORESZENZMESSUNGEN

Die Fluoreszenzspektren wurden mit dem ZEISS-Spektralfluorometer (ZFM 4 C) mit 2 Quarzmonochromatoren, vorzugsweise in Toluol "zur Analyse" (E. MERCK AG) aufgenommen. Die in den Tabellen I und II angegebenen Fluoreszenzmeßergebnisse farbloser Verbindungen wurden nach der von O. D a n n und P. N i c k e l ¹⁾ beschriebenen Methode mit einem RCA 1P28 SEV ermittelt und korrigiert.

Die in den Tabellen III und IV aufgeführten Fluoreszenzspektren farbiger Verbindungen wurden in demselben ZEISS-Spektralfluorometer mit einem RCA 7201 SEV und weiteren, folgenden Abänderungen ermittelt: Zwischen Lichtquelle (OSRAM-Xenon-Hochdrucklampe XB 501) und erstem Monochromator befand sich nur das mit Wasser gefüllte Wärmefilter, jedoch kein Tageslichtfilter. Das Erregerlicht hatte eine Wellenlänge von $435 \text{ m}\mu$ ($\tilde{\nu} = 23 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Der verwendete, rotempfindliche RCA 7201 SEV ist etwa 10^3 mal weniger empfindlich als die Type RCA 1P28. Als Vergleichssubstanz diente das von E. L i p p e r t ¹⁰⁾ empfohlene 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben, einmal gelöst in Toluol, das andere Mal in 1,2-Dichlorbenzol ^{x)}.

x) Das verwendete 1,2-Dichlorbenzol (E. MERCK AG) war bezeichnet: "Zur Extraktionsanalyse".

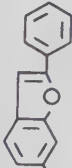
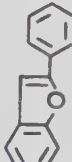
Die Fluoreszenzspektren der in Tabelle III angegebenen Verbindungen liegen alle über dem gleichen Wellenzahlbereich wie das Spektrum des 4-Dimethylamino-4'-nitro-stilbens in Toluol. Die so ermittelten, geräteabhängigen Fluoreszenzspektren sind nicht korrigiert, aber untereinander vergleichbar.

Da das 6-Dimethylamino-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVm) wie das 4-Dimethylamino-4'-nitro-stilben^{10, 35)} beim Übergang von unpolarem zu polarem Lösungsmittel die gleiche bathochrome Verschiebung von UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zeigt, wurden die unkorrigierten Fluoreszenzspektren beider Verbindungen in 1, 2-Dichlorbenzol^{x)} verglichen (Tabelle IV). Dabei stellte man fest, daß die Ausbeute an Fluoreszenzlicht bei IVm stärker abnahm, als beim 4-Dimethylamino-4'-nitro-stilben. Bei den ω -Dimethylamino- ω' -nitro-Verbindungen hat also der Ringschluß keinen günstigen Einfluß auf die Fluoreszenz.

Die mit dem RCA 1P28 SEV für die Standardsubstanz Diphenyl-oxazol (POP) ermittelten Korrekturfaktoren¹⁾ konnten nicht weiter auf den RCA 7201 SEV ausgedehnt werden, weil die beiden SEV eine zu geringe Überlappung der Meßbereiche, sowie eine zu verschiedene Empfindlichkeit hatten, und weil im Überlappungsbereich keine sehr gut fluoreszierende Standardsubstanz verfügbar war. Infolgedessen könnte daran gedacht werden, unkorrigierte Fluoreszenzspektren farbiger Verbindungen auch mit dem RCA 1P28 SEV zu messen in dem langwelligen Bereich, in welchem keine zuverlässigen Korrekturfaktoren ermittelt werden können. Dadurch würde man eben auch mit dem RCA 1P28 SEV geräteabhängige, unkorrigierte Fluoreszenzkurven erhalten.

x) siehe Fußnote Seite 19.

TABELLE I

Verbindung	Absorption		Fluoreszenz						
	$\tilde{\nu} \cdot 10^3$ cm^{-1}	λ_{max} $\text{m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ a)	d mm	$\tilde{\nu} \cdot 10^3$ cm^{-1}	λ_{max} $\text{m}\mu$	I_{rel}	I_{rel}
	31,7	315	26,5	24,5	0,41	27,9	358	119	103
	32	313	29,0	29,0	0,34	27,7	361	125	103
	31,5	317	31,0	27,0	0,37	27,5	365	117	103
	31,8	315	27,5	27,0	0,37	27,7	362	128	107
	32,5	308	21,5	17,5	0,57	28,5	351	123	105
	32,5	308	36,0	30,0	0,33	28,4	352	138	117

Verbindung	Absorption			Fluoreszenz					
	$\tilde{\nu} \cdot 10^3$ cm^{-1}	λ μm	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\tilde{\nu} \cdot 10^3$ cm^{-1}	λ μm	I_{rel}			
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$	28,8	348	26,7	14,5	0,69	24,4	410	119	103
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$	28,6	350	33,5	14,8	0,67	23,8	420	113	101
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$	29	345	29,0	14,7	0,68	27,8	360	115	105
	29	345	34,0	16,7	0,60	27,8	360	115	105
	31	323	30,7	23,8	0,42	26,5	377	127	109
	31	323	28,0	20,5	0,49	26,5	377	122,5	106

Tabelle III

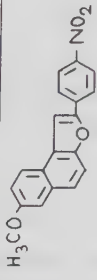
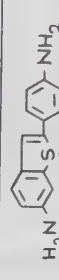
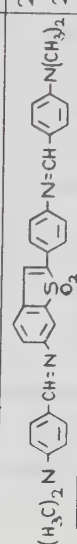
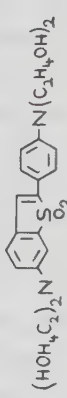
Verbindung	Absorption		Fluoreszenz					Lösungsmittel
	$\tilde{\nu} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \text{ m}\mu$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_A \cdot 10^{-3}$	$d \text{ mm}$	$\tilde{\nu} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \text{ m}\mu$	I_{rel}
	23,3	429	308	30,5	0,33	16,5	607	100
	22,6	442	216	21,3	0,47	16	625	81
	25,8	388	20	7	1,43	17	588	65,5
	25	400	16,8	9,6	1,04	16,5	607	77
	23,0 29,3	435 341	19,1 24	19,1	0,53	19	526	27
	22,7 28,3	441 352	22 42	28	0,36	16,5	607	67
	22,8 28	440 357	24 24,8	24	0,42	17,5	572	67

TABELLE IV

Verbindung	Fluoreszenz				Lösungsmittel
	$\tilde{\nu} \cdot 10^3$ cm^{-1}	λ $\text{m}\mu$	I_{rel}	F_{rel}	
	13, 7	730	100	100	1, 2-Dichlorbenzol
	13, 7	730	22	23, 8	1, 2-Dichlorbenzol

a) bei $32 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$

b) bei $23 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$

c) Maximalintensität in Prozenten, unter der Annahme, daß die Empfindlichkeit des RCA 7201 SEV sich innerhalb von $3 \cdot 10^3$ Wellenzahlen nicht ändert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden im Kupferblock nach L i n d s t r ö m ermittelt. Alle Analysenproben wurden 3 Tage i. V. über Phosphor(V)-oxid bei Raumtemperatur getrocknet. Die Elementaranalysen wurden bei A. B e r n h a r d t, Mülheim (Ruhr), bzw. bei F. und E. P a s c h e r, Bonn, ausgeführt. Zu ihrer Berechnung wurde die Atomgewichtstabelle mit dem Wert für C = 12,011 benützt.

Unter Alkohol ist 96 proz. Äthanol, vergällt mit 1 % Petroläther, zu verstehen. Als Chloroform wurde Chloroform DAB 6, stabilisiert mit 1 % Äthanol, verwendet. Als Kohle diente Carbo medicinalis pulv. DAB 6 (E. MERCK AG). Der verwendete $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ -Katalysator ¹⁴⁾ war als Bariumsulfat mit 5 % Pd der Firma DEGUSSA deklariert. Der verwendete Raney-Ni-Katalysator hatte verschiedene Herkunft und keine definierte Aktivität.

Alle Reaktionsansätze wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt. Bei der Dünnschichtchromatographie wurde, wenn nichts anderes vermerkt, Kieselgel-G nach S t a h l (E. MERCK AG) verwendet. Bei der Säulenchromatographie wurde, wenn nichts anderes angegeben, Aluminiumoxid, standartisiert nach B r o c k m a n n, verwendet. Die Chromatographiesäule hatte einen Durchmesser von 2,5 cm, die Füllhöhe betrug 10 cm. Das Trocknen von Lösungen über Natriumsulfat erfolgte über Nacht.

Alle gemessenen Verbindungen waren analysenrein. Die UV-Absorptionsspektren wurden mit den ZEISS-Spektralphotometern M4Q und PMQ II, vorzugsweise in Methanol als Lösungsmittel, gemessen, wobei sich die Küvetten zwischen Lichtquelle und Monochromator befanden.

den ¹⁾. Die IR-Spektren wurden in KBr-Preßlingen mit einem PERKIN-ELMER-Infracord-Ultrarot-Spektralphotometer, Modell 137, aufgenommen. ^{x)}

x) Fräulein Dr. G. V o l z danke ich besonders herzlich für die Aufnahme der Ultrarotspektren.

Teil I : 2-PHENYL-CUMARONE

1) 2-Phenyl-cumarone durch direkten Ringschluß.

6-Hydroxy-2-phenyl-cumaron (IVa):

10 g (0,065 Mol) ω -Chlor-acetophenon, 15 g (0,136 Mol) Resorcin, 20 g Harnstoff, 20 g wasserfreies Zinkchlorid und 4 g Phosphor(V)-oxid wurden kräftig verrührt, im Ölbad von Raumtemperatur auf 140° erhitzt und 30 Min. bei 140° unter gelegentlichem Umrühren belassen. Die entstandene, ockerfarbene Schmelze ließ man auf etwa 50° abkühlen und suspendierte die nunmehr wachsartige Masse unter Erwärmen in 0,2 l Aceton. Diese Suspension rührte man in 1 l 1n Salzsäure ein, nutschte den entstandenen Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen an der Luft erhielt man 11 g ockerfarbenedes Produkt vom Schmp. $120-135^{\circ}$. Man destillierte es im Kugelrohr unter 3 Torr bei $220-230^{\circ}$ Luftbadtemperatur, wobei 7,8 g (57 % d. Th.) farblose Substanz anfielen, die ab 164° sinterte und bei $175-178^{\circ}$ unzersetzt schmolz. 0,5 g der im UV-Licht blau fluoreszierenden Substanz wurden aus 50 ml Benzol-Cyclohexan (1+1) umkristallisiert. Dadurch stieg der Schmp. auf $177,5 - 178,5^{\circ}$. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte im UV-Licht einen blau fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,3$).

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 31,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 26,5 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 39 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 3,6 \cdot 10^3.$$

6-Methoxy-2-phenyl-cumaron (IVb)

a) Aus Resorcinmonomethyläther : 4 g (0,029 Mol) ω -

Hydroxy-acetophenon und 7,4 g (0,059 Mol) Resorcinmonomethyläther wurden in 200 ml trockenem Benzol gelöst. Nach Zusatz von 14,2 g (0,1 Mol) Phosphor(V)-oxid wurde 3 Stdn. unter Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit wurde unter Rühren bei gleichzeitigem Kühlen mit 0,2 l Leitungswasser versetzt. Die benzolische Lösung wurde abgetrennt und zweimal mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und danach mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Benzol i. V. auf 50 ml eingedampft und die Lösung mit 0,2 l Benzin versetzt. Zur Reinigung ließ man sie durch eine Aluminiumoxid-Säule laufen und wusch mit einer Mischung aus Benzol-Benzin (1+4) durch. Beim Eindampfen des Durchgelaufenen i. V. blieben 1,2 g (15,7 % d. Th.) farbloses, wachsartiges, im UV-Licht blau fluoreszierendes Produkt vom Schmp. 60-64° zurück. Nach 3 Kristallisationen aus jeweils 10 ml Methanol stieg der Schmp. auf 79-80°. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte im UV-Licht einen blau fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,8$).

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 32 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 29 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 39,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 3,4 \cdot 10^3.$$

4,360 mg Substanz: 12,85 mg CO₂ ; 2,03 mg H₂O.

C₁₅H₁₂O₂ (224,27)

Ber.: C = 80,34 % H = 5,39 %

Gef.: C = 80,43 % H = 5,21 %

b) Aus 6-Hydroxy-2-phenyl-cumaron (IVa) : 1 g (4,7 mMol)

IVa wurde mit 0,8 g (5,6 mMol) Methyljodid und 10 g (72 mMol) frisch geglühtem Kaliumkarbonat in 100 ml über Kalziumchlorid getrocknetem Aceton 24 Std. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Eintragen in 0,3 l Leitungswasser entstand ein ockerfarbener Niederschlag, der nach 1 Stde. abgenutscht und mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen i. V. über Phosphor(V)-oxid erhielt man 0,9 g Rohprodukt, das mit einem Gemisch von Benzol-Benzin (1+4), wie unter a) beschrieben, über Aluminiumoxid gereinigt wurde. Man erhielt 0,7 g (66,4 % d. Th.) Methyläther vom Schmp. $74-76^{\circ}$, der aus Methanol umkristallisiert wurde, wodurch der Schmp. auf $78-80^{\circ}$ stieg. Er schmolz im Gemisch mit nach a) hergestelltem 6-Methoxy-2-phenyl-cumaron unverändert bei $78-80^{\circ}$.

6-Methoxy-2-(4'-methoxy-phenyl)-cumaron (IVc)

a) Aus Resorcinmonomethyläther: 9,2 g (49,8 mMol) ω -

Chlor-4-methoxy-acetophenon und 12,4 g (0,1 Mol) Resorcinmonomethyläther wurden in 0,2 l Ligroin gelöst. Nach Zugabe von 30 g (0,195 Mol) Phosphoroxychlorid wurde 1/2 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsansatzes im fließenden Wasser wurde mit 0,2 l Leitungswasser versetzt. Man trennte die beiden Phasen und wusch die Ligroinlösung dreimal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral. Beim Stehen über Nacht im Kühlschrank fielen 2 g (15,7 % d. Th.) blaßgelbes, im UV-Licht blau fluoreszierendes Produkt vom Schmp. $152-155^{\circ}$ aus. Nach drei Kristallisationen aus je 80 ml Ligroin stieg der Schmp. auf $159,9 - 160^{\circ}$. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte im UV-Licht einen blau fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,7$).

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 31,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 31 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 39 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 5 \cdot 10^3.$$

2,732 mg Substanz: 7,566 mg CO₂ ; 1,395 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₄ O ₃ (254,29)	Ber.: C = 75,57 %	H = 5,55 %
	Gef.: C = 75,58 %	H = 5,72 %

b) Aus Resorcin: 1 g (4,6 mMol) ω-Brom-4-methoxy-acetophenon, 1 g (9,5 mMol) Resorcin, 1 g Harnstoff, 1 g Natriumformiat, 2 g wasserfreies Zinkchlorid und 0,4 g Phosphor(V)-oxid wurden gut verrührt, im Ölbad von Raumtemperatur auf 140° erhitzt und 2 Stdn. unter gelegentlichem Umrühren bei 140° belassen. Die ockerfarbene Schmelze ließ man auf etwa 50° abkühlen und suspendierte die nunmehr wachsartige Masse unter Erwärmen in 20 ml Aceton. Man rührte die Suspension in 0,1 l 1n Salzsäure ein, nutschte den entstandenen Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen i. V. über Phosphor(V)-oxid erhielt man 0,5 g braunes, im UV-Licht blau fluoreszierendes, verunreinigtes 6-Hydroxy-2-(4'-methoxy-phenyl)-cumaron, das weder durch Umkristallisieren, noch durch Chromatographieren oder Destillieren gereinigt werden konnte, weshalb methyliert wurde. Dazu wurde das erhaltene Rohprodukt sofort mit 0,4 g (3,2 mMol) Dimethylsulfat und 5 g (36 mMol) frisch geglühtem Kaliumkarbonat in 100 ml über Kalziumchlorid getrocknetem Aceton 2 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der beim Eingießen des Reaktionsansatzes in 0,3 l Leitungswasser entstandene Niederschlag wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen i. V. über Phosphor(V)-oxid erhielt man 0,5 g ockerfarbenedes Produkt, das mit einer Mischung von Benzol-Benzin (1+2) über eine Aluminiumoxidsäule wie üblich gereinigt wurde. Beim Eindampfen des Durchgelaufenen i. V. blieben 0,1 g (8,5 % d. Th.) fast farbloses, im UV-Licht blau fluoreszierendes Produkt

zurück, das ab 140° sinterte und bei $146-150^{\circ}$ unzersetzt schmolz. Nach 2 Kristallisationen aus jeweils 5 ml Ligroin stieg der Schmp. auf $159-160^{\circ}$. Die Substanz schmolz im Gemisch mit nach a) hergestelltem 6-Methoxy-2-(4'-methoxy-phenyl)-cumaron unverändert bei $159-160^{\circ}$.

6-Methoxy-2-(4'-methyl-phenyl)-cumaron (IVd)

4,2 g (19,7 mMol) ω -Brom-4-methyl-acetophenon und 5 g (40,3 mMol) Resorcinmonomethyläther wurden in 80 ml Ligroin gelöst. Nach Zugabe von 12 g (78,4 mMol) Phosphoroxychlorid wurde 1/2 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde der Reaktionsansatz in 0,1 l Leitungswasser eingerührt. Man trennte die beiden Phasen und wusch die Ligroinlösung viermal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat reinigte man die Lösung über eine Aluminiumoxidsäule in der üblichen Weise. Man erhielt nach dem Eindampfen des Durchgelaufenen 0,9 g (19,1 % d. Th.) weißes, im UV-Licht blau fluoreszierendes Produkt vom Schmp. $80-85^{\circ}$. Nach 3 Kristallisationen aus jeweils 8 ml Benzin stieg der Schmp. auf $95-98^{\circ}$. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte im UV-Licht einen blau fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,8$).

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 31,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 27,5 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 37,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 7,4 \cdot 10^3.$$

2,288 mg Substanz: 6,762 mg CO_2 ; 1,219 mg H_2O

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238,29)

Ber.: C = 80,65 % H = 5,92 %

Gef.: C = 80,65 % H = 5,96 %

6-Hydroxy-2-(4'-Nitro-phenyl)-cumaron (IVe)

20 g (0,082 Mol) ω -Brom-4-nitro-acetophenon, 20 g (0,181 Mol) Resorcin, 40 g wasserfreies Zinkchlorid, 40 g Harnstoff und 8 g Phosphor(V)-oxid wurden kräftig verrührt, im Ölbad von Raumtemperatur auf 140° erhitzt und 25 Min. unter gelegentlichem Umrühren bei 140° belassen. Die tiefrote Masse extrahierte man nach dem Abkühlen auf etwa 50° mit 0,4 l siedendem Aceton und rührte die entstandene rote Lösung zusammen mit dem Bodensatz in 2 l 1N Salzsäure ein. Den rotbraunen Niederschlag nutschte man ab und wusch ihn mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen an der Luft erhielt man 19,3 g (91,5 % d. Th.) feinkristallines Produkt vom Schmp. 265-272°. Es war gut löslich in Aceton und organischen Säuren, schwer löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Ligroin. Zur Weiterverarbeitung wurde es nicht weiter gereinigt. Eine Probe von 0,5 g wurde dreimal aus jeweils 5 ml Ameisensäure, das erste Mal unter Zusatz von wenig Kohle, umkristallisiert. Dabei stieg der Schmp. der Substanz auf 286-290°.

Das noch feuchte Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol-Aceton (9+1), zeigte im UV-Licht einen gelb fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,5$). Die Substanz zeigte in apolaren Lösungsmitteln, wie Benzol, bereits im Tageslicht eine gelbe Fluoreszenz, während sie in fester Form, sowie gelöst in polaren Lösungsmitteln auch im UV-Licht nicht fluoreszierte.

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 25,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 20 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 31,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 3 \cdot 10^3.$$

6-Methoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVf) ⁴⁾

a) Aus 6-Hydroxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVe): 5 g (19 mMol) IVe wurden mit 2,7 g (21,4 mMol) Dimethylsulfat und 25 g (0,181 Mol) frisch geglühtem Kaliumkarbonat in 150 ml über Kalziumchlorid getrocknetem Aceton unter Rühren 1 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Einrühren der Suspension in 0,5 l Leitungswasser fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, der abgenutscht und mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen an der Luft erhielt man 5 g (92,5 % d. Th.) dunkelgelbes Produkt vom Schmp. 148-152°. Nach 3 Kristallisationen aus wenig Eisessig stieg der Schmp. auf 161-164°. Die Substanz schmolz im Gemisch mit auf andere Weise ⁴⁾ hergestelltem 6-Methoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron unverändert bei 161-164°.

b) Aus Resorcinmonomethyläther: 0,9 g (5 mMol) ω -Hydroxy-4-nitro-acetophenon und 1,3 g (10,5 mMol) Resorcinmonomethyläther wurden in 80 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 5,6 g Phosphor(V)-oxid und 10 g Aluminiumoxid wurde das Gemisch unter Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt und 30 Min. im Sieden weitergerührt. Nach dem Abkühlen auf etwa 50° wurde mit 0,1 l Wasser unter Rühren versetzt. Man dekantierte vom Aluminiumoxid ab und trennte die Phasen. Die organische Phase wurde dreimal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der Toluollösung über Natriumsulfat wurde diese über eine Aluminiumoxidsäule in der oben beschriebenen Weise gereinigt. Man destillierte das Toluol i. V. ab und erhielt 0,23 g (18 % d. Th.) gelbes Produkt vom Schmp. 160-162°. Nach 1 Kristallisation aus wenig Eisessig stieg der Schmp. auf 162-164°. Die Substanz schmolz im Gemisch mit auf andere Weise ⁴⁾ hergestelltem 6-Methoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron unverändert bei 162-164°.

6-Methoxy-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron (IVs)

1 g (3,7 mMol) IVf wurde in 150 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von etwa 1 g Raney-Ni wurde 1 Stde. bei Raumtemperatur bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Methanol i. V. abdestilliert. Man erhielt 0,9 g (93,5 % d. Th.) hellgelbes Produkt vom Schmp. 118-126°. Nach 2 Kristallisationen aus Cyclohexan stieg der Schmp. auf 133-135°. Die Substanz schmolz im Gemisch mit auf andere Weise hergestelltem 6-Methoxy-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron ⁴⁾ unverändert bei 133-135°.

6-Äthoxycarbomethoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVx)

Die Mischung von 1 g (4 mMol) IVe, 0,7 g (4,4 mMol) Bromessigsäureäthylester und 10 g (72 mMol) frisch geglühtem Kaliumcarbonat in 150 ml über Kalziumchlorid getrocknetem Aceton wurde 1 1/2 Stdn. unter Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach dem Einrühren des Reaktionsgemisches in 0,5 l Leitungswasser entstandene Niederschlag wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft erhielt man 1,3 g hellbraunes Produkt, das aus 200 ml Isopropanol unter Zusatz von wenig Kohle umkristallisiert wurde. Dabei fielen 0,8 g (59 % d. Th.) gelbe Substanz vom Schmp. 129-131° an. Nach 2 Kristallisationen aus 300 ml Ligroin stieg der Schmp. auf 134-136°.

Bei der Hydrierung mit Raney-Ni in Methanol wurde ein hellgelbes, im UV-Licht blau fluoreszierendes Produkt erhalten, welches ab 128° sinterte und bei 133-140° zusammenschmolz. Bei der Titration mit n/10 Perchlorsäurelösung in wasserfreiem Eisessig wurde nur 1/20

der theoretischen Menge an n/10 Perchlorsäurelösung verbraucht. Bei der versuchten Umsetzung des Hydrierungsproduktes mit Maleinsäureanhydrid wurde ein nicht näher untersuchtes Ringschlußprodukt erhalten, das ab 160° sinterte und bei 173-190° zusammenschmolz.

6-Methoxy-2-(3'-nitro-phenyl)-cumaron (IVg)

a) Aus Resorcinmonomethyläther: 1 g (4,1 mMol) ω -Brom-3-nitro-acetophenon, 1 g (8,1 mMol) Resorcinmonomethyläther, 2 g Harnstoff, 2 g wasserfreies Zinkchlorid und 0,4 g Phosphor(V)-oxid wurden gut verrührt und im Ölbad 1 1/2 Stdn. auf 140° erhitzt. Dabei wurde die ockerfarbene Schmelze gelegentlich umgerührt. Nach dem Abkühlen auf etwa 50° wurde die wachsartige Masse in 20 ml siedendem Aceton suspendiert. Man rührte diese Suspension in 0,2 l 2n Natronlauge ein, nutschte den entstandenen Niederschlag ab und wusch ihn zuerst mit wenig 2n Natronlauge und danach mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen i. V. über Phosphor(V)-oxid erhielt man 0,4 g (36 % d. Th.) orangefarbenes Produkt vom Schmp. 108-119°. Nach 3 Kristallisationen aus jeweils 30 ml Benzol-Cyclohexan (1+9) stieg der Schmp. auf 122-124°. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit 0,04 proz. wäßriger Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,8$).

2,111 mg Substanz: 5,161 mg CO₂ ; 0,838 mg H₂O

C₁₅H₁₁NO₄ (269,27)

Ber.: C = 66,91 %

H = 4,12 %

Gef.: C = 66,72 %

H = 4,44 %

b) Aus Resorcin: 1 g (4,1 mMol) ω -Brom-3-nitro-acetophenon, 1 g (9,5 mMol) Resorcin, 2 g Harnstoff, 2 g wasserfreies Zinkchlorid und 0,4 g Phosphor(V)-oxid wurden gut verrührt, im Ölbad von Raumtemperatur auf 140° erhitzt und 30 Min. unter gelegentlichem Umrühren bei 140° belassen. Die ockerfarbene Masse extrahierte man nach dem Abkühlen auf etwa 50° mit 20 ml siedendem Aceton und rührte die entstandene Suspension in 0,1 l 1n Salzsäure ein. Es fiel eine braune Schmiere aus, die nicht fest wurde. Sie wurde mehrmals mit Wasser digeriert und anschließend in 50 ml Essigester aufgenommen. Nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat wurde diese mit 50 ml Aceton verdünnt und über eine Säule von Aluminiumoxid "sauer WOELM" in der üblichen Weise gereinigt. Das vom Durchgelaufenen aufgenommene Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol-Aceton (9+1), zeigte nach dem Besprühen mit 0,04proz., wäßriger Natriumfluoreszeinlösung einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,5$). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. V. wurde wieder eine braune Schmiere erhalten, die nach längerem Stehen an der Luft wachsartig fest wurde. Diese wurde mit 0,4 g (3,2 mMol) und 5 g (36 mMol) frisch geglühtem Kaliumkarbonat in 60 ml über Kalziumchlorid getrocknetem Aceton 2 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach dem Einrühren in 0,2 l Leitungswasser entstandene Niederschlag wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Nach dessen Trocknen i. V. über Phosphor(V)-oxid erhielt man 0,1 g orangefarbenes Produkt vom Schmp. 107-109°. Nach 3 Kristallisationen aus Cyclohexan stieg der Schmp. auf 122-124°. Der entstandene Methyläther schmolz im Gemisch mit nach a) hergestelltem 6-Methoxy-2-(3'-nitro-phenyl)-cumaron unverändert bei 122-124°.

6-Methyl-2-phenyl-cumaron (IVh)

1,5 g (9,7 mMol) ω -Chlor-acetophenon und 5 ml (46,3 mMol) m-Kresol wurden in 60 ml Toluol gelöst und mit 5 g wasserfreiem Zinkchlorid, 5 g Phosphor(V)-oxid und 10 g Aluminiumoxid unter Rühren 24 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde unter Rühren mit etwa 50 ml Wasser versetzt und vom Aluminiumoxid abfiltriert. Die beiden Phasen wurden getrennt, die organische Phase dreimal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Toluol i. V. abgedampft. Der Rückstand wurde in einer Mischung aus Benzol-Benzin (1+9) gelöst und über eine Aluminiumoxidsäule wie üblich gereinigt. Man erhielt 80 mg (3,5 % d. Th.) eines weißen, im UV-Licht blau fluoreszierenden Produktes, das ab 133° sinterte und von 138-140° schmolz. Nach 2 Kristallisationen aus jeweils 5 ml Methanol stieg der Schmp. auf 140-143°. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Cyclohexan, zeigte im UV-Licht einen blau fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,6$).

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 32,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 21,5 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 40 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 5,6 \cdot 10^3.$$

2,138 mg Substanz: 6,811 mg CO₂ ; 1,118 mg H₂O

C ₁₅ H ₁₂ O (208,27)	Ber.: C = 86,51 %	H = 5,81 %
	Gef.: C = 86,93 %	H = 5,85 %

Bei halbstündigem Erhitzen eines Gemisches von 1,5 g (9,7 mMol) ω -Chlor-acetophenon, 10 ml m-Kresol und 5 g wasserfreiem Zinkchlorid im Ölbad auf 180° erhielt man ein nicht näher untersuchtes, farbloses, im UV-Licht blau fluoreszierendes Produkt vom Schmp. 184-187°. (Gef.: C = 89,66 % ; H = 4,71 %). Dieser Analyse nach könnte es sich entweder um ein lineares 2,6-Diphenyl-indeno- [5,6-b] -

furan ($C_{23}H_{16}O$) oder um ein anguläres Isomeres handeln (Ber.: C = 89,61 % ; H = 5,19 %). Diese Struktur läßt sich jedoch nicht ohne weiteres aus der gemessenen UV-Absorption herleiten.

UV-Absorption in Methanol:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 34,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 20 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 35 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 18 \cdot 10^3. \\ \tilde{\nu}_{\max} &= 37,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 64 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-cumaron (IVi)

1,7 g (10,1 mMol) ω -Chlor-4-methyl-acetophenon, 10 ml m-Kresol und 5 g wasserfreies Zinkchlorid wurden verrührt und im Ölbad 30 Min. auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf etwa 50° wurde mit Wasser versetzt und mit 0,1 l siedendem Cyclohexan extrahiert. Die über Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde über Aluminiumoxid wie üblich gereinigt. Man erhielt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. V. 90 mg (4 %) eines weißen, im UV-Licht blau fluoreszierenden Produktes vom Sch mp. $110-113^\circ$. Nach 3 Kristallisationen aus jeweils 5 ml Methanol stieg der Schmp. auf $115,5 - 117^\circ$. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Cyclohexan, zeigte im UV-Licht einen blau fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,6$).

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 32,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 36 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 39,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 16 \cdot 10^3.$$

2,765 mg Substanz: 8,725 mg CO_2 ; 1,497 mg H_2O

$C_{16}H_{14}O$ (222,29)

Ber.: C = 86,45 % H = 6,34 %

Gef.: C = 86,11 % H = 6,06 %

6-Methyl-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVk)

2,5 g (10,2 mMol) ω -Brom-4-nitro-acetophenon, 10 ml m-Kresol und 5 g wasserfreies Zinkchlorid wurden verrieben und 30 Min. auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Leitungswasser versetzt und mit 100 ml Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung wurde zweimal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde die Lösung mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und über eine Aluminiumoxidsäule wie üblich gereinigt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erhielt man 0,16 g (6,4 %) einer gelben, im UV-Licht nicht fluoreszierenden Substanz vom Schmp. 186-187,5°. Nach einmaliger Kristallisation aus Ligroin änderte sich der Schmp. nicht. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit 0,04 proz. wäßriger Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,8$).

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 27,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 23,8 \cdot 10^3, \tilde{\nu}_{\min} = 34 \cdot 10^3; \epsilon = 6,2 \cdot 10^3.$$

4,042 mg Substanz: 10,51 mg CO₂ ; 1,60 mg H₂O

C ₁₅ H ₁₁ NO ₃	(253,27)	Ber.: C = 71,17 %	H = 4,37 %
		Gef.: C = 70,96 %	H = 4,43 %

6-Dimethylamino-2-phenyl-cumaron (IVl)

1,5 g (9,7 mMol) ω -Chlor-acetophenon und 2,7 g (19,7 mMol) frisch vakuumdestilliertes m-Dimethylaminophenol wurden in 80 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 8 g wasserfreiem Zinkchlorid wurde unter Rühren 6 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Im Verlauf der

Reaktion verklumpte das Zinkchlorid, sodaß der Rührer abgestellt werden mußte. Nach der angegebenen Zeit ließ man auf etwa 50° abkühlen und versetzte mit 0,1 l Leitungswasser. Die Phasen trennten sich, die organische Phase wurde dreimal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat wurde mit 0,3 l Benzin versetzt und über eine Aluminiumoxidsäule wie üblich gereinigt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. V. erhielt man 0,1 g (4,3 % d. Th.) einer fast farblosen Substanz vom Schmp. 102-107°. Ihre benzolische Lösung fluoreszierte im Tageslicht blau. Nach 3 Kristallisationen aus Alkohol stieg der Schmp. auf 112-114°. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte im UV-Licht einen kräftig blau fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,6$).

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 28,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 26,7 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 36 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 6,2 \cdot 10^3.$$

2,783 mg Substanz: 8,325 mg CO₂ ; 1,808 mg H₂O

C ₁₆ H ₁₅ NO (237,31)	Ber.: C = 80,98 %	H = 6,37 %
	Gef.: C = 81,64 %	H = 7,27 %

6-Dimethylamino-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVm)

10 g (0,041 Mol) ω -Brom-4-nitro-acetophenon und 11 g (0,077 Mol) frisch vakuumdestilliertes m-Dimethylaminophenol wurden in 0,3 l Toluol gelöst. Dazu gab man 30 g wasserfreies Zinkchlorid, 20 g Phosphor(V)-oxid und 50 g Aluminiumoxid. Unter Rühren wurde 6 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsansatzes auf etwa 50° versetzte man unter Rühren mit 0,3 l Wasser. Man dekantierte vom Aluminiumoxid ab und trennte die Pha-

en. Die organische Phase wusch man dreimal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat wurde diese über eine Aluminiumoxidsäule wie üblich gereinigt. Aus der orangefarbenen Lösung, die kräftig gelborange fluoreszierte, wurde das Toluol i. V. abgedampft. Man erhielt 4 g (35,2 % d. Th.) einer roten Substanz vom Schmp. 192-196°. Eine Analysenprobe von 0,5 g wurde zweimal aus jeweils 50 ml Cyclohexan umkristallisiert. Dabei stieg der Schmp. auf 198-201°. Das noch feuchte Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte im UV-Licht einen gelborangen Fleck ($R_F \sim 0,6$) mit lebhafter Fluoreszenz, die beim Trocknen verschwand. Lösungen der Substanz in polaren Lösungsmitteln, wie Eisessig oder Dimethylformamid, fluoreszierten im UV-Licht nicht, während Lösungen in apolaren Lösungsmitteln, wie Toluol, bereits im Tageslicht fluoreszierten.

UV-Absorption in Methanol:

$$\epsilon_{\max} = 23 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \quad \epsilon = 17 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 29 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \quad \epsilon = 3,5 \cdot 10^3.$$

0,862 mg Substanz: 7,134 mg CO₂ ; 1,272 mg H₂O

C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃ (282,31)	Ber.: C = 68,06 %	H = 4,99 %
	Gef.: C = 68,02 %	H = 4,97 %

-Dimethylamino-2-(4'-acetamino-phenyl)-cumaron (IVn)

0,2 g (7 mMol) IVm wurden in 0,2 l Methanol gelöst. Nach Zugabe einer Spatelspitze voll Raney-Ni wurde 1 Stde. bei Raumtemperatur bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Methanol i. V. abgedampft. Das farblose, luftempfindliche Produkt wurde sofort in 5 ml Essig-

säureanhydrid gelöst und die Lösung 10 Min. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Essigsäureanhydrid wurde i. V. abdestilliert. Man erhielt ein grünlichgraues Produkt, das noch stark nach Essigsäureanhydrid roch. Nach 2 Kristallisationen aus Benzol-Cyclohexan (1+2) erhielt man ein farbloses Acetylierungsprodukt vom Schmp. 203-206°. Seine benzolische Lösung fluoreszierte im Tageslicht kräftig blau. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol-Aceton (9+1), zeigte im UV-Licht einen kräftig blau fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,2$).

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 28,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 33,5 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 34,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 9 \cdot 10^3.$$

4,24 mg Substanz: 11,36 mg CO_2 ; 2,35 mg H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (294,36)

Ber.: C = 73,45 % H = 6,16 %

Gef.: C = 73,12 % H = 6,20 %

2-(4'-Nitro-phenyl)-4,5-(4'-methoxy-benzo)-cumaron (VI)

2,44 g (10 mMol) ω -Brom-4-nitro-acetophenon und 1,74 g (10 mMol) 6-Methoxy- β -naphthol wurden in 100 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 5 g wasserfreiem Zinkchlorid, 5 g Phosphor(V)-oxid und 10 g Aluminiumoxid wurde 4 Stdn. unter Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man ließ auf etwa 50° abkühlen und versetzte mit 0,1 l Wasser unter Rühren. Nach dem Abdekantieren vom Aluminiumoxid wurden die beiden Phasen getrennt. Die organische Lösung wurde viermal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat wurde das Toluol i. V. abgedampft und das gelborange Produkt auf dem Tonteller getrocknet. Man erhielt 0,5 g (16,5 % d. Th.)

vom Schmp. 198-202°. Nach einer Kristallisation aus 150 ml Iso-
propanol stieg der Schmp. auf 200-202°. Das noch feuchte Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte einen gelben Fleck ($R_F \sim 0,7$), der im UV-Licht kräftig gelb fluoreszierte, dessen Fluoreszenz beim Trocknen jedoch verschwand. Lösungen der Substanz in polaren Lösungsmitteln, wie Eisessig oder Dimethylformamid, zeigten im UV-Licht keine Fluoreszenz; Lösungen in apolaren Lösungsmitteln, wie Benzol, fluoreszierten schon im Tageslicht gelb.

UV-Absorption in Dimethylformamid:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 25 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 16,8 \cdot 10^3. & \tilde{\nu}_{\min} &= 30 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 5,4 \cdot 10^3. \\ \tilde{\nu}_{\max} &= 31,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 7 \cdot 10^3. & \tilde{\nu}_{\min} &= 33,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 5,8 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

4,414 mg Substanz: 11,65 mg CO₂ ; 1,64 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₃ NO ₄ (319,322)	Ber.:	C = 71,47 %	H = 4,11 %
	Gef.:	C = 72,03 %	H = 4,16 %

2) 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron-Derivate

N-[4-Cumaronyl-(2')-phenyl-(1)]-maleinimid (IVp)

2,5 g (0,0255 Mol) Maleinsäureanhydrid wurden unter Rühren in 30 ml absolutem Äther gelöst. Unter Weiterühren ließ man eine Suspension von 5,3 g (0,0255 Mol) 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron (IVo) in 100 ml absolutem Äther schnell zulaufen. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort orange, es entstand eine dicke Suspension. Man rührte 1 Stde. bei Raumtemperatur weiter, nutschte ab, wusch mit wenig Äther nach und trocknete an der Luft. Man erhielt 6,3 g eines orange gefärbten, nicht fluoreszierenden Pulvers mit einem Zersetzungspunkt oberhalb 225°.

5 g des oben erhaltenen Produktes wurden mit 350 ml Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem Natriumacetat 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in 1,2 l Leitungswasser eingerührt. Nach 1 Stde. wurde das ausgefallene, ockerfarbene Produkt abgenutscht und mit Wasser neutral gewaschen. Man erhielt nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 110° 3,6 g (61,5 % d. Th.) nicht fluoreszierendes Ringschlußprodukt vom Schmp. 254-256°, Sinterbeginn 236°. Eine Analysenprobe wurde aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 254-256°, Sinterbeginn 246°.

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 31 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 32,3 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 39,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 6 \cdot 10^3.$$

4,29 mg Substanz: 11,69 mg CO₂ ; 1,60 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₁ NO ₃ (289,30)	Ber.: C = 74,74 %	H = 3,83 %
	Gef.: C = 74,36 %	H = 4,17 %

Additionsversuche:

100 mg (0,23 mMol) acetyliertes Vitamin D₂ wurden mit 67 mg (0,23 mMol) IVp in 10 ml Benzol 8 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei entstanden, wie dünnschichtchromatographisch festgestellt wurde, mehrere fluoreszierende Produkte. Das gleiche Ergebnis wurde erzielt beim vorsichtigen Erhitzen des Gemisches ohne Lösungsmittel bis zum Schmelzen. Erhitzte man in Benzol kürzer als 8 Stdn., so war noch Ausgangsprodukt vorhanden.

Bei Handversuchen zur Umsetzung von IVp mit Sorbinsäure, l-Cystein und Thiophenol in Xylol wurden weder bei Raumtemperatur, noch bei 100° nach 2 Stdn. fluoreszierende Produkte erhalten, desgleichen bei einem Versuch mit H₂S in Dioxan-Wasser.

N-[4-Cumaronyl-(2')-phenyl-(1)]-succinimid (IVq)

a) Aus IVp: 1 g Pd(OH)₂/BaSO₄ wurden in 45 ml Dimethylformamid suspendiert. Dazu gab man die Lösung von 1 g (3,46 mMol) IVp in 45 ml Dimethylformamid. Man hydrierte 80 Min. bei Raumtemperatur unter Normaldruck bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme. Der Katalysator wurde abfiltriert und die Lösung in 0,6 l Leitungswasser gegossen. Nach dem Stehen über Nacht wurde der farblose Niederschlag abgenutscht und i. V. über Phosphor(V)-oxid getrocknet. Man erhielt 0,8 g (79,6 % d. Th.) farbloses Produkt vom Schmp. 290-295°, Sinterbeginn 275°. Nach 1 Kristallisation aus 60 ml Eisessig war der Schmp. 294-299°, Sinterbeginn 285°. Die Substanz schmolz im Gemisch mit nach b) hergestelltem IVq unverändert bei 294-299°, Sinterbeginn 285°.

b) Mit Bernsteinsäureanhydrid: 1 g (0,01 Mol) Bernstein-
säureanhydrid wurde unter Rühren in 20 ml Toluol gelöst. Dazu gab
man die Lösung von 2,1 g (0,01 Mol) IVo in 30 ml Toluol und rühr-
te 1 Stde. bei Raumtemperatur. Dabei färbte sich die entstehende,
zuerst weiße Suspension allmählich gelb. Man nutschte ab, wusch
mit wenig Petroläther nach und trocknete kurz im Trockenschrank
bei 80°. Man erhielt 2,6 g fast farbloses Produkt vom Schmp. 280-
310°, Sinterbeginn 250°.

Das oben erhaltene Produkt wurde mit 180 ml Essigsäureanhy-
drid und 4 g wasserfreiem Natriumacetat 30 Min. auf dem siedenden
Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in 0,5 l Leitungswasser
gegossen. Man ließ unter gelegentlichem Umrühren 2 Stdn.
stehen und nutschte den ockerfarbenen Niederschlag ab, wusch ihn
mit Wasser neutral und trocknete ihn im Trockenschrank bei 110°. Man
erhielt 2,2 g (75,5 % d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 290-295°, Sinterbeginn
270°. Nach 3 Kristallisationen aus Eisessig unter Zusatz von wenig
Kohle war der Schmp. 296-299°, Sinterbeginn 285°. Die Lösung der
Substanz in Toluol fluoreszierte im UV-Licht blau.

UV-Absorption in n-Butanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 29 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 29 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 36,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 3,8 \cdot 10^3.$$

4,13 mg Substanz: 11,16 mg CO₂ ; 1,74 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₃ NO ₃ (291,31)	Ber.: C = 74,22 %	H = 4,49 %
	Gef.: C = 73,74 %	H = 4,71 %

Bei Messungen der Fluoreszenz von IVq in Dioxan - Wasserge-
mischen stellte man fest, daß mit zunehmendem Wassergehalt die
Fluoreszenzlichtausbeute nahezu linear abnahm und bei einem Mi-
schungsverhältnis Dioxan-Wasser (3+7) völlig verschwand.

N-[4-Cumaronyl-(2')-phenyl-(1)]-1, 2, 3, 6-tetrahydro-
3, 6-methano-phthalimid (IVr)

1, 5 g (5, 2 mMol) IVp wurden in 150 ml Xylol (Isomerenge-
misch) unter Rühren bei 100-105° gelöst. Dazu tropfte man bei glei-
cher Temperatur und unter Weiterrühren während 1 Stde. aus einer
Destillierapparatur 5-6 ml Cyclopentadien¹²⁾. Anschließend wurde
noch 1 Stde. bei 100-105° weitergerührt. Das Xylol wurde i. V. ab-
destilliert. Es blieb ein sehr unreines Rohprodukt zurück, das zwei-
mal aus n-Butanol unter Zusatz von wenig Kohle umkristallisiert
wurde. Man erhielt 1, 2 g (65 % d. Th.) IVr vom Schmp. 216-220°,
Sinterbeginn 213°. Die Lösung der Substanz in Toluol fluoreszierte
im UV-Licht blau.

UV-Absorption in n-Butanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 29 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 34 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 36,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 4,7 \cdot 10^3.$$

2, 548 mg Substanz: 7, 125 mg CO₂ ; 1, 215 mg H₂O

C ₂₃ H ₁₇ NO ₃ (355, 39)	Ber.: C = 77, 73 %	H = 4, 82 %
	Gef.: C = 77, 27 %	H = 5, 34 %

Die gleiche Substanz wurde erhalten durch Diensynthese von
Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien¹²⁾ und anschließender Um-
setzung des Adduktes mit IVo wie oben bei IVp beschrieben, wobei
eine Ausbeute von 69 % d. Th. erhalten wurde.

N-[4-(6'-Methoxy-cumaronyl-(2'))-phenyl-(1)]-maleinimid (IVt)

2,5 g (25,5 mMol) Maleinsäureanhydrid wurden unter Rühren in 30 ml absolutem Äther gelöst. Unter Weitererrühren ließ man eine Suspension von 6,1 g (25,5 mMol) IVs in 0,1 l absolutem Äther schnell zulaufen. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort ziegelrot, es entstand eine dicke Suspension. Man rührte 1 Stde. bei Raumtemperatur weiter, nutschte den Niederschlag ab, wusch ihn mit wenig Äther nach und trocknete ihn an der Luft. Man erhielt 6,8 g eines ziegelroten, nicht fluoreszierenden Pulvers vom Schmp. 205-212°.

2,5 g des oben erhaltenen Produktes wurden mit 100 ml Essigsäureanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat 1/2 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in 0,4 l Leitungswasser eingerührt. Nach 1 Stde. wurde der Niederschlag abgenutscht und mit Wasser neutral gewaschen. Man erhielt nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 110° 2,1 g (70 % d. Th.) ockerfarbenedes Produkt vom Schmp. 168-172°, Sinterbeginn 160°. Eine Analysenprobe wurde aus n-Butanol unter Zusatz von wenig Kohle umkristallisiert. Nach einer weiteren Kristallisation aus Isopropanol schmolz die ockerfarbene, nicht fluoreszierende Substanz unter vorherigem Sintern ab 173° bei 176-178°.

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 30,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 31,7 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 38,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 7 \cdot 10^3.$$

2,053 mg Substanz: 5,313 mg CO₂ ; 0,771 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₃ NO ₄ (319,32)	Ber.: C = 71,47 %	H = 4,13 %
	Gef.: C = 70,62 %	H = 4,20 %

N-[4-(6'-Methoxy-cumaronyl-(2'))-phenyl-(1)]-succinimid (IVu)

0,5 g $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ wurden in 25 ml Dimethylformamid suspendiert. Dazu gab man eine Lösung von 0,5 g (1,57 mMol) IVt in 25 ml Dimethylformamid. Man hydrierte 1 3/4 Stdn. bei Raumtemperatur und Normaldruck bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme. Der Katalysator wurde abfiltriert und die Lösung in 0,3 l Leitungswasser gegossen. Nach 3 Stdn. wurde das farblose, amorphe Produkt abgenutscht und i. V. über Phosphor(V)-oxid getrocknet. Man erhielt 0,45 g (89,5 % d. Th.) vom Schmp. $223-228^\circ$. Nach 2 Kristallisationen aus n-Butanol stieg der Schmp. auf $230-233^\circ$. Die methanolische Lösung der Substanz fluoreszierte im UV-Licht blau.

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 31 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 30,7 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 38 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 4,3 \cdot 10^3.$$

3,983 mg Substanz: 10,32 mg CO_2 ; 1,69 mg H_2O

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	(321,34)	Ber.: C = 71,02 %	H = 4,70 %
		Gef.: C = 70,71 %	H = 4,75 %

N-[4-(6'-Methoxy-cumaronyl-(2'))-phenyl-(1)]-1,2,3,6-tetrahydro-3,6-methano-phthalimid (IVv)

0,5 g (1,57 mMol) IVt wurden in 60 ml Xylol (Isomerengemisch) unter Rühren bei $100-105^\circ$ gelöst. Dazu tropfte man bei gleicher Temperatur und unter Weiterrühren während einer Stde. aus einer Destillierapparatur 3-4 ml Cyclopentadien. Anschließend wurde noch 1 Stde. bei $100-105^\circ$ weitergerührt. Das Xylol wurde i. V. abdestilliert. Man erhielt 0,6 g klebriges Addukt, das sofort 2 mal aus n-Butanol unter

Zusatz von wenig Kohle umkristallisiert wurde. Die Ausbeute betrug 0,4 g (66 % d. Th.), der Schmp. war 198,5 - 201°, Sinterbeginn 195°. Die Lösung der Substanz in Toluol zeigte im UV-Licht eine blaue Fluoreszenz.

UV-Absorption in Dimethylformamid:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 31 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 28 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 34 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 9,8 \cdot 10^3.$$

Bei Verwendung von Hexachlorcyclopentadien anstelle von Cyclopentadien wurde kein fluoreszierendes Produkt erhalten.

6-(β -Diäthylamino-äthoxy)-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron (IVw)

5 g (19,5 mMol) IVe wurden in 600 ml über Kalziumchlorid getrocknetem Aceton gelöst. Nach Zugabe von 4 g (0,024 Mol) Diäthylaminoäthylchlorid $\cdot$ HCl und 60 g frisch geglühtem Kaliumkarbonat wurde 10 Stdn. unter Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde der Ansatz in 1 l Leitungswasser gegossen. Der braune Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhielt 6 g braunes Pulver, das mehrmals erschöpfend mit Cyclohexan ausgekocht wurde; der verbleibende, dunkelbraune Rückstand wurde verworfen. Aus dem Filtrat erhielt man nach dem Abdampfen des Cyclohexans i. V. 3 g (42 % d. Th.) hellbraunes Produkt vom Schmp. 62-74°. Nach 2 Kristallisationen aus Cyclohexan stieg der Schmp. auf 86,5-88°. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol-Aceton (1+1), zeigte nach dem Besprühen mit 0,04 proz. wäßriger Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,4$).

Der Stickstoffgehalt wurde durch Titration in Essigsäureanhydrid mit 1/10n Perchlorsäurelösung in wasserfreiem Eisessig ermittelt.

(Malachitgrün als Indikator).

14,8 mg Substanz: 0,36 ml 1/10 n Perchlorsäure F = 1,14.

$C_{20}H_{22}N_2O_4$ (354,412)

Ber.: N = 4,11 %

Gef.: N = 3,88 %

Hydrierung:

5 g (14,1 mMol) IVw wurden in 200 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von etwa 3 g Raney-Ni wurde 1 Stde. bei Raumtemperatur bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Methanol i. V. abgedampft. Man erhielt ein braunes, zähflüssiges Produkt, das ohne Reinigung weiterverarbeitet wurde, da es nicht kristallisiert werden konnte.

Bei der Benzoylierung wurde ein nicht näher untersuchtes Produkt vom Schmp. 173-174,5° aus Benzol-Cyclohexan (1+1) erhalten. (Gef.: C = 75,53 % ; H = 6,71 %).

Bei der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid wurde nach dem wie oben beschriebenen Ringschluß ein gelbes, aus Wasser kristallisierbares Produkt vom Schmp. 173-176° erhalten. Es wurde nicht aufgeklärt. (Gef.: C = 60,68 % ; H = 5,74 %).

Teil II : 3-PHENYLTHIONAPHTHENE

(3-Methoxy-phenyl)-(4'-chlor-phenacyl)-sulfid

Zur Lösung von 0,6 g (0,026 Mol) Natrium in 10 ml Methanol gab man 3,5 g (0,025 Mol) 3-Methoxy-thiophenol und anschließend eine kalt bereitete Lösung von 5,8 g (0,025 Mol) 4-Chlor- ω -brom-acetophenon in 25 ml Methanol. Die rote Lösung wurde 1 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann in 0,1 l Leitungswasser gegossen. Es schied sich ein braunes Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung wurde viermal mit 2n Natronlauge und danach mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat wurde der Äther im Vakuum abgedampft. Man erhielt ein braunes, zähes Öl, das im Kugelrohr unter 3 Torr bei 220-240° Luftbadtemperatur destilliert wurde. Zuerst destillierte ein hellgelbes Öl über, das bereits in der Vorlage teilweise erstarrte und nach dem Digerieren mit wenig Petroläther 1,8 g festes Produkt lieferte. Das nachfolgende, dunkelgelbe Öl erstarrt an der Luft sofort kristallin. Es lieferte nach dem Digerieren mit wenig Methanol 1,1 g farbloses Produkt. Beide Fraktionen wurden getrennt aus Benzin umkristallisiert. Man erhielt 2,9 g (40 % d. Th.) weiße Substanz vom Schmp. 48-51°.

Eine Analysenprobe wurde dreimal aus Petroläther umkristallisiert. Dadurch stieg der Schmp. auf 55,5-57°.

4,118 mg Substanz: 9,31 mg CO₂ ; 1,63 mg H₂O

C ₁₅ H ₁₃ ClO ₂ S	(292,797)	Ber. : C = 61,54 %	H = 4,48 %
		Gef. : C = 61,70 %	H = 4,43 %

6-Methoxy-3-(4'-chlor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (XId)

a) Aus (3-Methoxy-phenyl)-(4'-chlor-phenacyl)-sulfid:

1 g (3,4 mMol) (3-Methoxy-phenyl)-(4'-chlor-phenacyl)-sulfid wurde in einer Mischung aus 5 ml Phosphorsäure ($d=1,7$) und 8 g Phosphor (V)-oxid suspendiert. Unter gelegentlichem Umrühren wurde 30 Min. auf 70° erwärmt. Nach dem Eingießen des Reaktionsansatzes in 0,1 l Leitungswasser wurde das ausgefallene Produkt in 100 ml Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. V. eingedampft. Man erhielt ein gelbes, zähes Öl, das nach dem Digerieren mit wenig Petroläther 0,6 g (67 % d. Th.) festes 6-Methoxy-3-(4'-chlor-phenyl)-thionaphthen (Xd) ergab. Es wurde ohne weitere Reinigung oxydiert. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit 0,04 proz. wäßriger Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,8$).

0,6 g (2,2 mMol) Xd wurden in 10 ml Eisessig am Rückfluß zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung tropfte man rasch 1 ml 30 proz. H_2O_2 . Man hielt noch 20 Min. im Sieden und verdünnte mit 20 ml heißem Wasser. Nach dem Erkalten wurde der gelbe, zusammengeballte Niederschlag abgenutscht und solange mit Wasser gewaschen, bis der stechende Geruch nach Peressigsäure verschwunden war. Das i. V. über Phosphor(V)-oxid getrocknete Produkt wurde dreimal aus Ligroin unter Zusatz von wenig Kohle umkristallisiert. Man erhielt wenig farblose Substanz vom Schmp. $153-155^{\circ}$, deren Lösung in Toluol im UV-Licht nicht fluoreszierte. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit 0,04 proz., wäßriger Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,5$).

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 36,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 13,5 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 38,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 11 \cdot 10^3.$$

4,166 mg Substanz: 8,97 mg CO₂ ; 1,34 mg H₂O

C₁₅H₁₁ClO₃S (306,78) Ber.: C = 58,73 % H = 3,62 %
 Gef.: C = 58,76 % H = 3,60 %

b) Aus 6-Methoxy-3-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-
dioxid (XIb): 1 g (3,5 mMol) XIb wurde in 100 ml Wasser

und 3 ml konz. Salzsäure unter Erhitzen gelöst. Nach 3 Min. Sieden wurde die Lösung filtriert, mit fließendem Wasser gekühlt und in Eiswasser auf 5-10° gebracht. Dabei fiel ein Teil des Hydrochlorids aus. Unter Rühren wurde nun eine eisgekühlte Lösung von 240 mg (3,5 mMol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser langsam zugetropft. Anschließend rührte man noch 15 Min. bei 5-10° weiter.

Die klare, gelbe Diazoniumsalzlösung wurde in schnellem Flusse in eine Lösung von 1 g Kupfer(I)-chlorid in 45 ml 12 proz. Salzsäure gegossen. Es trat eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Gleichzeitig entstand ein ockerfarbener Niederschlag. Man erwärmte kurze Zeit auf 60°, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Man erhielt nach dem Trocknen an der Luft ein ockerfarbenes Produkt, das mit siedendem Ligroin erschöpfend extrahiert wurde. Es ergab 0,1 g cremefarbene Substanz vom Schmp. 148-151°. Nach 2 Kristallisationen aus wenig Ligroin stieg der Schmp. auf 153-155°. Ein Gemisch mit dem nach a) hergestellten XIId schmolz unverändert bei 153-155°. Auch die in Methanol aufgenommenen UV-Absorptionsspektren waren identisch.

6-Methoxy-3-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen (Xa)

24,4 g (0,1 Mol) ω -Brom-4-nitro-acetophenon und 14,2 g (0,1 Mol) 3-Methoxy-thiophenol wurden in 400 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 40 g wasserfreiem Zinkchlorid, 40 g Phosphor(V)-oxid und 80 g Aluminiumoxid wurde unter Rühren 1 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man ließ auf etwa 50° abkühlen und zersetzte unter Rühren durch Zugabe von 0,2 l Wasser. Nach Abdekantieren vom Aluminiumoxid wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit 0,4 l Petroläther versetzt. Nach dem Stehen über Nacht fiel ein gelbes Produkt aus, das abgenutscht und an der Luft getrocknet wurde. Man erhielt 11,5 g (40,5 % d. Th.) vom Schmp. 185-189°. Eine Analysenprobe von 0,3 g wurde zweimal aus je 120 ml Ligroin umkristallisiert. Dadurch stieg der Schmp. auf 192,5 - 195°. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit 0,04proz., wäßriger Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,8$).

4,115 mg Substanz: 9,52 mg CO₂ ; 1,32 mg H₂O

C ₁₅ H ₁₁ NO ₃ S (285,33)	Ber.: C = 63,14 %	H = 3,89 %
	Gef.: C = 63,14 %	H = 3,59 %

6-Methoxy-3-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (XIa)

2,8 g (9,8 mMol) Xa wurden in 75 ml siedendem Eisessig gelöst. In die noch siedende Lösung ließ man 10 ml 30proz. H₂O₂ rasch eintropfen. Man erhitzte noch 10 Min. zum Sieden und ließ dann erkalten. Beim Stehen über Nacht fielen hellgelbe Kristallnadeln aus, die abgenutscht und mit Wasser gewaschen wurden, bis der stechende Geruch nach Peressigsäure verschwunden war. Sie wurden im

Trockenschrank bei 120° getrocknet. Man erhielt 2,1 g (66,2 % d. Th.) vom Schmp. 214-216°, Sinterbeginn 210°. Eine Analysenprobe von 0,5 g wurde aus 7 ml Eisessig umkristallisiert. Man erhielt zartgelbe Schuppen von unverändertem Schmp. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit 0,04 proz. Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,25$).

4,260 mg Substanz: 8,86 mg CO₂ ; 1,28 mg H₂O

$C_{15}H_{11}NO_5S$ (317,33)	Ber.: C = 56,78 %	H = 3,49 %
	Gef.: C = 56,76 %	H = 3,36 %

6-Methoxy-3-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (XIb)

1,3 g (4,1 mMol) XIa und 12 g (0,053 Mol) SnCl₂ · 2H₂O wurden in einer Mischung von 10 ml konz. Salzsäure und 10 ml Eisessig suspendiert. Man erhitzte 1/2 Stde. am Rückfluß zum Sieden und ließ anschließend erkalten. Nach 4 Stdn. Stehen bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Hexachlorostannat abgenutscht, mit 5 ml Eisessig nachgewaschen und in ein Becherglas überführt. Man gab 20 ml 4n Natronlauge dazu und digerierte 1/2 Stde. bei 50°. Die freie Base wurde abgenutscht, zuerst mit wenig 4n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen i. V. über Phosphor(V)-oxid erhielt man 0,6 g (52 % d. Th.) gelbes Amin vom Schmp. 210-213°, Sinterbeginn 200°.

UV-Absorption in Dimethylformamid:

$\tilde{\nu}_{\max} = 29,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon = 11,5 \cdot 10^3$. $\tilde{\nu}_{\min} = 36 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon = 6,6 \cdot 10^3$.

6-Methoxy-3-(4'-acetamino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (XIc)

0,4 g (1,4 mMol) XIb wurden in 10 ml Essigsäureanhydrid suspendiert. Der Ansatz wurde 20 Min. am Rückfluß zum Sieden erhitzt und in 0,15 l Leitungswasser eingerührt. Nach 2 Stdn. wurde der Niederschlag abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen und i. V. über Phosphor(V)-oxid getrocknet. Man erhielt 0,44 g (96 % d. Th.) vom Schmp. 232-238°, Sinterbeginn 218°. Nach 2 Kristallisationen aus je 35 ml Chlorbenzol war der Schmp. 252-255°, Sinterbeginn 244°.

4,029 mg Substanz: 9,24 mg CO₂ ; 1,64 mg H₂O

C ₁₇ H ₁₅ NO ₄ S (329,38)	Ber.: C = 61,99 %	H = 4,59 %
	Gef.: C = 62,59 %	H = 4,55 %

6-Methoxy-3-(3'-nitro-phenyl)-thionaphthen (Xe)

12 g (0,049 Mol) ω-Brom-3-nitro-acetophenon wurden in 250 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 7 g (0,049 Mol) 3-Methoxythiophenol, 25 g wasserfreiem Zinkchlorid, 25 g Phosphor(V)-oxid und 50 g Aluminiumoxid wurde 2 Stdn. unter Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man ließ auf etwa 50° abkühlen und zersetzte durch Zugabe von 0,25 l Wasser unter Rühren. Man dekantierte vom Aluminiumoxid ab und trennte die beiden Phasen. Die organische Phase wurde zweimal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der Toluollösung über Natriumsulfat wurde i. V. auf ~ 10 ml eingedampft. Man gab ~ 40 ml Petroläther dazu und rührte mit dem Glasstab um. Es schied sich ein Niederschlag ab, der abgenutscht wurde. Man erhielt 7,5 g halbfestes Rohprodukt, dessen Schmp. nicht bestimmt werden konnte. Nach ei-

ner Kristallisation aus 150 ml Äthanol unter Zusatz von wenig Kohle erhielt man 5 g (35 % d. Th.) vom Schmp. 98-103°. Nach 3 Kristallisationen aus wenig Ameisensäure unter Zusatz von wenig Kohle stieg der Schmp. auf 113-115,5°. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit 0,04proz. Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,8$).

4,315 mg Substanz: 9,99 mg CO₂ ; 1,48 mg H₂O

C ₁₅ H ₁₁ NO ₃ S (285,33)	Ber.: C = 63,14 %	H = 3,89 %
	Gef.: C = 63,18 %	H = 3,84 %

6-Methoxy-3-(3'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (XIe)

1,1 g (3,8 mMol) Xe wurden in 10 ml siedendem Eisessig gelöst. In die siedende Lösung tropfte man rasch 2 ml 30proz. H₂O₂. Man erhitzte weiter, wobei der anfangs ausgefallene Niederschlag sich wieder löste. Nach 10 Min. Sieden ließ man erkalten. Beim Stehen über Nacht bei Raumtemperatur fiel ein kristalliner Niederschlag aus. Er wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen, bis der stechende Geruch nach Peressigsäure verschwunden war. Nach dem Trocknen bei 120° im Trockenschrank erhielt man 0,5 g (39,4 % d. Th.) vom Schmp. 197-200°, Sinterbeginn 185°. Nach 2 Kristallisationen aus je 5 ml Eisessig stieg der Schmp. auf 202-205°. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit 0,04proz. Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,2$).

2,767 mg Substanz: 5,676 mg CO₂ ; 0,886 mg H₂O

C ₁₅ H ₁₁ NO ₅ S (317,33)	Ber.: C = 56,78 %	H = 3,49 %
	Gef.: C = 55,97 %	H = 3,58 %

Reduktionsversuche:

2,8 g (8,8 mMol) XIe und 25 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in einer Mischung von 15 ml konz. Salzsäure und 15 ml Eisessig suspendiert. Man erhitzte 1/2 Stde. am Rückfluß zum Sieden und ließ anschließend erkalten. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Hexachlorostannat abgenutscht und mit 5 ml Eisessig gewaschen. Nach Überführen in ein Becherglas wurde mit 40 ml 4n Natronlauge 1/2 Stde. bei 50° digeriert. Dann wurde der Niederschlag abgenutscht, zuerst mit wenig 4n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen i. V. über Phosphor(V)-oxid erhielt man 2 g Rohprodukt, das von 150-155° teilweise schmolz und sich ab 220° zersetzte. Ein nochmaliges Behandeln mit 4n Natronlauge (1 Stde. bei $\sim 80^\circ$) brachte kein anderes Ergebnis. - Bei einer Wiederholung wäre die alkalische Entzinnung zu vermeiden oder mit Eisen zu reduzieren.

6-Äthoxy-5-methyl-3-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen (Xf)

9,75 g (0,04 Mol) ω -Brom-4-nitro-acetophenon wurden in 250 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 6,75 g (0,04 Mol) 5-Äthoxy-4-methyl-thiophenol, 25 g wasserfreiem Zinkchlorid, 25 g Phosphor(V)-oxid und 50 g Aluminiumoxid wurde 1 Stde. unter Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man ließ auf etwa 50° abkühlen und zersetzte durch Zugabe von 0,25 l Wasser unter Rühren. Man dekantierte vom Aluminiumoxid ab und trennte die beiden Phasen. Das Aluminiumoxid wurde nochmals mit etwas Äther durchgerührt, der Äther mit dem Toluol vereinigt. Die organische Lösung wurde fünfmal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Während des Ausschüttelns mit Wasser fiel ein gelber Niederschlag aus, der abgenutscht wurde. Nach dem Trocknen an der Luft erhielt man 3,2 g

vom Schmp. 199-202°. Die Toluol-Ätherlösung wurde i. V. auf etwa 50 ml Lösungsvolumen eingedampft. Nach Zugabe von 100 ml heißem Ligroin erhielt man noch 1,6 g ockerfarbenes Produkt vom Schmp. 194-198°. Man dampfte das Lösungsmittel i. V. völlig ab und erhielt einen braunen Kristallbrei, aus dem mit wenig Aceton die öligen Bestandteile entfernt wurden. 1,1 g braunes Produkt vom Schmp. 189-194° konnten so erhalten werden. Aus den beiden Fraktionen vom Schmp. 194-198° und 189-194° erhielt man nach Kristallisation aus Eisessig 2 g Xf vom Schmp. 199-202°. Gesamtausbeute: 3,2 g + 2 g (43 % d. Th.) Xf vom Schmp. 199-202°. Eine Analysenprobe wurde aus Ligroin umkristallisiert, wodurch der Schmp. auf 201,5-203° stieg. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit 0,4 proz., wäßriger Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,8$).

4,355 mg Substanz: 10,41 mg CO₂ ; 1,92 mg H₂O

C ₁₇ H ₁₅ NO ₃ S (313,38)	Ber.: C = 65,16 %	H = 4,82 %
	Gef.: C = 65,23 %	H = 4,93 %

6-Äthoxy-5-methyl-3-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (XI_f)

4,5 g (14,4 mMol) Xf wurden in 150 ml Eisessig am Rückfluß zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung tropfte man rasch 15 ml 30 proz. H₂O₂. Man erhitzte 10 Min. weiter zum Sieden, wobei der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder auflöste. Beim langsamen Erkalten fielen hellgelbe Schuppen aus, die abgenutscht und mit Wasser gewaschen wurden, bis der stechende Geruch nach Peressigsäure verschwunden war. Nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 120° erhielt man 3 g (60 % d. Th.) vom Schmp. 252-254°, Sinterbeginn 248°. Eine Kristallisation aus wenig Eisessig änderte den Schmp.

nicht. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigt nach dem Besprühen mit 0,04 Proz., wäßriger Natriumfluoresceinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,2$).

4,385 mg Substanz: 9,50 mg CO_2 ; 1,71 mg H_2O

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{S}$ (345,38)	Ber.: C = 59,12 %	H = 4,38 %
	Gef.: C = 59,12 %	H = 4,36 %

6-Äthoxy-5-methyl-3-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (XIg)

1,6 g (4,6 mMol) XI_f und 12 g (0,053 Mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in einer Mischung von 10 ml konz. Salzsäure und 10 ml Eisessig 1/2 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Hexachlorostannat abgenutscht und mit 5 ml Eisessig gewaschen. Es wurde in ein Becherglas überführt, mit 20 ml 4n Natronlauge versetzt und 1/2 Stde. bei etwa 50° digeriert. Die freie Base wurde abgenutscht, mit wenig 4n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen i. V. über Phosphor(V)-oxid erhielt man 0,3 g (20 % d. Th.) vom Schmp. 187-195°. Es wurde in Chloroform-Aceton (4+1) gelöst und über eine Aluminiumoxidsäule wie üblich gereinigt. Dadurch stieg der Schmp. auf 207-210°.

UV-Absorption in Methanol:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 30 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 12 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 36,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 2,1 \cdot 10^3.$$

Bei einer Wiederholung würde man die alkalische Entzinnung vermeiden oder mit Eisen reduzieren.

6-Äthoxy-5-methyl-3-(4'-acetamino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (XIh)

0,2 g (6 mMol) XIg wurden in 10 ml Essigsäureanhydrid 20 Min am Rückfluß zum Sieden erhitzt und in 0,1 l Leitungswasser eingerührt. Nach 2 Stdn. wurde der farblose Niederschlag abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen und i. V. über Phosphor(V)-oxid getrocknet. Man erhielt 0,16 g (74,8 % d. Th.) XIh vom Schmp. 170-175°. Nach 3 Kristallisationen aus Cyclohexan stieg der Schmp. auf 172-175°.

4,35 mg Substanz: 10,05 mg CO₂ ; 2,09 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₉ NO ₄ S (357,44)	Ber.: C = 63,85 %	H = 5,36 %
	Gef.: C = 63,05 %	H = 5,38 %

3-(4'-Nitro-phenyl)-4,5-benzo-thionaphthen (XII)

9,75 g (0,04 Mol) ω-Brom-4-nitro-acetophenon und 6,1 g (0,04 Mol) β-Thionaphthol wurden in 250 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 25 g wasserfreiem Zinkchlorid, 25 g Phosphor(V)-oxid und 50 g Aluminiumoxid wurde 1 Stde. unter Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man ließ auf etwa 50° abkühlen und zersetzte durch Zugabe von 0,25 l Wasser unter Rühren. Man dekantierte vom Aluminiumoxid ab und trennte die beiden Phasen. Die organische Lösung wurde fünfmal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der Toluollösung über Natriumsulfat wurde i. V. eingedampft. Der etwas schmierige Rückstand wurde auf dem Tonteller ausgedrückt. Man erhielt 6 g eines gelben Produktes vom Schmp. 115-125°, Sinterbeginn 105°. Nach einer Kristallisation aus 40 ml Ameisensäure wurden 4,7 g (38,6 % d. Th.) XII

vom Schmp. 135-143° erhalten, Sinterbeginn 120°. Eine Analysenprobe wurde noch zweimal aus Ameisensäure umkristallisiert. Dadurch stieg der Schmp. auf 141-146°.

1,979 mg Substanz: 5,145 mg CO₂ ; 0,725 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₁ NO ₂ S (305,36)	Ber.: C = 70,80 %	H = 3,62 %
	Gef.: C = 70,94 %	H = 4,10 %

3-(4'-Nitro-phenyl)-4,5-benzo-thionaphthen-1,1-dioxid (XIII)

4,5 g (0,0148 Mol) XII wurden in 75 ml Eisessig am Rückfluß zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung tropfte man rasch 10 ml 30 proz. H₂O₂. Man erhitzte weiter, der anfangs entstandene Niederschlag löste sich wieder auf. Nach 5 Min. Sieden trübte sich die klare Lösung und es schieden sich feine Kristalle ab. Nach weiteren 5 Min. Sieden ließ man erkalten. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgenutscht und solange mit Wasser gewaschen, bis der stechende Geruch nach Peressigsäure verschwunden war. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller an der Luft erhielt man 3,2 g (64 % d. Th.) XII vom Schmp. 258-261° (unter Zersetzung). Eine Analysenprobe wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Dadurch stieg der Schmp. auf 260-262° (unter Zersetzung). Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit 0,04 proz., wäßriger Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck (R_F ~ 0,35).

2,584 mg Substanz: 6,122 mg CO₂ ; 0,804 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₁ NO ₄ S (337,362)	Ber.: C = 64,08 %	H = 3,29 %
	Gef.: C = 64,65 %	H = 3,48 %

Reduktion: Nach der vorstehend beschriebenen, alkalischen Entzinnung wurde kein Amin erhalten.

(3'-Methyl-phenyl)-(4-methyl-desyl)-sulfid

0,4 g (0,01 Mol) NaOH wurden in 1 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gab man die Mischung aus 1,2 g (9,8 mMol) m-Thio-kresol und 10 ml Methanol, sowie die Lösung von 2,8 g (9,7 mMol) 4-Methyl-desyl-bromid vom Schmp. $76-78^{\circ}$ in 20 ml Methanol. Man erhitze 2 1/2 Stdn. am Rückfluß zum Sieden und goß die Lösung in 0,1 l Leitungswasser. Es schied sich ein Öl ab, das in 0,1 l Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung wurde zweimal mit 2n Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther i. V. abgedampft. Man bekam ein gelbes Öl, in dem nach 2 Tagen die ersten Kristalle entstanden. Nach dem Anreiben mit dem Glasstab kristallisierte es schlagartig durch. Man erhielt 1,8 g (56 % d. Th.) wachsartiges Produkt. Eine Probe wurde aus wenig Benzin umkristallisiert. Sie hatte einen Schmp. von $78-82^{\circ}$. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit 0,04 proz., wäßriger Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,7$).

Ringschlußversuche:

1,6 g (4,8 mMol) (3'-Methyl-phenyl)-(4-methyl-desyl)-sulfid wurden in 50 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 2 g (14,1 mMol) Phosphor(V)-oxid wurde 4 Stdn. unter Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Durch Eingießen in 100 ml Wasser wurde zersetzt. Die Toluol-Lösung wurde nach dem Abtrennen mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Toluols i. V. erhielt man ein gelbes Öl, das nach dem Anreiben mit dem Glasstab zu einer schmierigen Masse erstarrte. Sie wurde auf dem Tonteller ausgestrichen. Man erhielt so 0,15 g (10 %) eines farblosen Produktes vom Schmp. $130-143^{\circ}$. Nach einer Kristallisation aus Methanol unter Zusatz von wenig Kohle bekam man ein Pro-

dukt, das von $138,5-140^{\circ}$ teilweise schmolz, sich bis 144° nicht veränderte und bei $144-146^{\circ}$ klar durchschmolz. Möglicherweise handelt es sich um ein Gemisch isomerer Produkte. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzin, zeigte nach dem Besprühen mit 0,04 Proz., wäßriger Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht einen dunklen Fleck ($R_F \sim 0,5$).

Die gleichen Ergebnisse erhielt man bei Ringschlußversuchen mit P_2O_5 in Xylol bei 130° , Polyphosphorsäure bei $75-80^{\circ}$ und $AlCl_3$ in Benzol oder Chlorbenzol bei 80° und 100° .

Ein Ringschlußversuch mit wasserfreiem Zinkchlorid in der Schmelze bei 140° zeigte auf dem Dünnschichtchromatogramm neben dem Fleck mit $R_F \sim 0,5$ sehr viele Nebenprodukte an.

Zinkchlorid-Harnstoffschmelze, sowie $AlCl_3$ -Harnstoffschmelze zeigten nur Ausgangsprodukt.

Teil III : 2-PHENYL-THIONAPHTHENE

1) Langwellig fluoreszierende Derivate des
2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxids

6-(p-Dimethylamino-benzylidenamido)-2-[4'-(p-dimethylamino-
benzylidenamido)-phenyl]-thionaphthen-1,1-dioxid (XX)

1,36 g (5 mMol) 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid ⁷⁾ und 1,5 g (10 mMol) 4-Dimethylamino-benzaldehyd wurden gemischt und unter Umrühren mit dem Glasstab 45 Min. auf 110-120° erhitzt. Zuerst bildete sich eine klare, rote Schmelze, die allmählich wachsartig fest wurde und sich nach 1/2 Sde. zu einem tiefroten Pulver verrühren ließ. Nach dem Erkalten erhielt man 2,5 g (94,3 % d. Th.) tiefrotes Produkt vom Schmp. 300-305°, Sinterbeginn 295°. Die Lösung der Substanz in Dimethylformamid fluoreszierte bereits im Tageslicht gelborange. Nach 2 Kristallisationen aus Dimethylformamid stieg der Schmp. auf 305-310°.

UV-Absorption in Dimethylformamid:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 22,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 28 \cdot 10^3. & \tilde{\nu}_{\min} &= 27 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 11 \cdot 10^3. \\ \tilde{\nu}_{\max} &= 28,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 12 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

2,969 mg Substanz: 0,248 ml N₂ bei 748 Torr und 26,2°.

C₃₂H₃₀N₄O₂S (534,69)

Ber.: N = 10,48 %

Gef.: N = 9,38 %

2-(4'-Carboxy-phenyl)-6-carboxy-thionaphthen-1,1-dioxid (XVIII)

2 g (7,5 mMol) 2-(4'-Formyl-phenyl)-6-formyl-thionaphthen wurden in 100 ml siedendem Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung tropfte man rasch in der Siedehitze 10 ml 30 proz. H_2O_2 . Man hielt die Lösung noch 3 Stdn. im Sieden; nach der angegebenen Zeit war die Probe mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin auf Aldehyde negativ. Bereits nach 1 Stde. Sieden war ein gelbes Produkt ausgefallen. Man ließ erkalten und nutschte den Niederschlag nach dem Stehen über Nacht ab, wusch ihn mit Wasser bis der stechende Geruch nach Peressigsäure verschwunden war und trocknete ihn an der Luft. Man erhielt 0,3 g (12,1 % d. Th.) gelbes 2-(4'-Carboxy-phenyl)-6-carboxy-thionaphthen-1,1-dioxid (XVIII). Es löste sich in der Kälte gut in 2n Soda-lösung, in der Hitze in Dimethylformamid und γ -Butyrolacton. Sie löste sich schlecht in Glykolmonomethyläther, sie war unlöslich in Eisessig, Propionsäure, Chlorbenzol, Methyl-äthyl-keton und Wasser. Sie war bis 360° noch nicht geschmolzen oder zersetzt. Alle Lösungen zeigten im Tageslicht eine hellblaue Fluoreszenz.

UV-Absorption in Dimethylformamid:

$$\tilde{\nu}_{\max} = 28,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 11 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 34 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 2 \cdot 10^3.$$

2-(4'-Methoxycarbonyl-phenyl)-6-methoxycarbonyl-thionaphthen-1,1-dioxid (XIX)

0,2 g (0,6 mMol) XVIII wurden in 0,2 l Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 2,5 ml BF_3 -Ätherat wurde 24 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fielen farblose Kristallnadeln aus, die abgenutscht und an der Luft getrocknet wurden. Man erhielt 0,1 g (46,6 % d. Th.) vom Schmp. $262-264^\circ$, Sinterbeginn 260° . Die Sub-

stanz wurde in Methanol gelöst und über eine Aluminiumoxid-Säule wie üblich gereinigt, wobei XIX mit einem Schmp. von 262-264° anfiel. Die methanolische Lösung der Substanz zeigte im Tageslicht eine hellblaue Fluoreszenz.

2, 231 mg Substanz: 4, 95 mg CO₂ ; 0, 863 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₄ O ₆ S (358, 378)	Ber.: C = 60, 33 %	H = 3, 94 %
	Gef.: C = 60, 55 %	H = 4, 33 %

6-[N, N-Bis-(β-hydroxy-äthyl)-amino]-2-[4'-(N, N-bis-(β-hydroxy-äthyl)-amino)-phenyl]-thionaphthen-1, 1-dioxid (XXI)

22 g (0, 5 Mol) Äthylenoxid wurden in 250 ml Äthanol eingeleitet. In dieser Lösung wurden 5, 44 g (0, 02 Mol) 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid suspendiert. Nach Überführen in eine Stahlflasche wurde 15 Stdn. im Wasserbad auf etwa 80° erwärmt. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Aceton, zeigte 3 gelbe Flecke ($R_F \sim 0, 5$, $0, 6$ und $0, 7$), die im UV-Licht gelb fluoreszierten. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. V. erhielt man 6, 5 g Rohprodukt. Das Rohprodukt wurde nochmals in 200 ml Äthanol, das 22 g (0, 5 Mol) Äthylenoxid enthielt, gelöst und die Lösung für weitere 15 Stdn. im Wasserbad auf etwa 80° erwärmt. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte daraufhin nur noch den Fleck mit $R_F \sim 0, 5$. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. V. und Trocknen auf dem Tonteller erhielt man 2, 0 g (22, 3 %) gelboranges Produkt vom Schmp. 203-210°. Nach 4 Kristallisationen aus n-Butanol stieg der Schmp. auf 214-216°, Sinterbeginn 210°.

UV-Absorption in Methanol:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max} &= 22,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 24 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 26 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 7,8 \cdot 10^3. \\ \tilde{\nu}_{\max} &= 28 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 24,8 \cdot 10^3. \quad \tilde{\nu}_{\min} = 34 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 2,5 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

4,223 mg Substanz: 9,10 mg CO₂ ; 2,35 mg H₂O

C₂₂H₂₈N₂O₆S (448,546)

Ber.: C = 58,91 % H = 6,29 %

Gef.: C = 58,81 % H = 6,23 %

Bei zahlreichen Wiederholungen in Stahlflaschen oder gläsernen Druckgefäßen (Sektflaschen) unter verschiedenen Bedingungen wurden nicht auftrennbare Gemische von Hydroxyäthylierungsprodukten erhalten, die zum Teil zähflüssig waren und sich dann in Wasser lösten, aber stets ausgezeichnet mit gleichem Fluoreszenzmaximum fluoreszierten.

224,3 mg (0,5 mMol) XXI löste man in 10 ml einer 50 proz. Lösung von Formaldehyd-Harnstoff-Harz³⁰⁾ in n-Butanol. Durch Verdünnen mit weiterer Kunstharzlösung stellte man noch die Konzentrationen 10⁻² bis 10⁻⁴ Mol XXI / kg Harz her. Man goß die Lösungen in Petrischalen und härtete 1/2 Stde. im Trockenschrank bei 150°. Das feste Harz besaß bei allen Konzentrationen an XXI im UV-Licht eine kräftige, gelborange Fluoreszenz.

3,8-Dinitro-thionaphtheno[3,2-b]thionaphthen-1,1-1',1'-tetroxid (XXII)

3 g (10 mMol) Thionaphtheno[3,2-b]thionaphthen-1,1-1',1'-tetroxid²¹⁾ wurden in 100 ml konz. Salpetersäure (d=1,52) in der Kälte gelöst. Nach 3 Stdn. Stehen bei Raumtemperatur wurde mit 1 l Leitungswasser verdünnt. Der entstandene Niederschlag wurde ab-

genutscht, mit Wasser neutral gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhielt 3,2 g (82 % d. Th.) gelbes Produkt, das bis 360° weder geschmolzen war, noch sich zersetzt hatte. Es wurde aus wenig Eisessig - Dimethylformamid (1+1) umkristallisiert.

2,611 mg Substanz: 4,121 mg CO₂ ; 0,371 mg H₂O

C ₁₄ H ₆ N ₂ O ₈ S ₂ (394,34)	Ber.:	C = 42,64 %	H = 1,53 %
	Gef.:	C = 43,07 %	H = 1,59 %

Reduktionsversuche:

a) Mit SnCl₂ · 2H₂O: 1 g (2,5 mMol) XXII und 12 g (0,053 Mol) SnCl₂ · 2H₂O wurden in einer Mischung aus 30 ml konz. Salzsäure und 30 ml Eisessig unter Rühren 3/4 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man ließ erkalten und nutschte das ausgefallene Hexachlorostannat ab. Es wurde mit 20 ml 4n Natronlauge 1/2 Stde. bei 50° digeriert. Man erhielt ein rotvioletttes Produkt, das sich beim Auswaschen mit Wasser fast völlig mit roter Farbe löste. Bei einer Wiederholung des Versuches würde man deshalb von einer alkalischen Entzinnung absehen.

b) Mit Zn-Staub in Eisessig: 0,3 g (0,75 mMol) XXII wurden in 10 ml Eisessig suspendiert. Bei Zugabe von etwa 2 g Zn-Staub schlug die gelbe Farbe in rot um. Nach viertelstündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das unverbrauchte Zn abfiltriert. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Aceton, zeigte neben einem im UV-Licht orange fluoreszierenden Fleck (R_F ~ 0,4) nach dem Besprühen mit 0,04 proz., wäßriger Natriumfluoreszeinlösung im UV-Licht mehrere rotbraune, nicht fluoreszierende Flecke, die nicht vom Ausgangsmaterial herrührten. - Ein Reduktionsversuch mit Zn-Staub in Eisessig-HCl zeigte das gleiche Ergebnis.

c) Mit Zn-Staub in Eisessig-Essigsäureanhydrid: 0,2 g (0,4 mMol) XXII wurden in einer Mischung von 10 ml Essigsäureanhydrid und 10 ml Eisessig suspendiert. Nach Zugabe von etwa 2 g Zn-Staub schlug die gelbe Farbe in gelborange um. Nach 1/4 Stde. wurde filtriert. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol - Aceton (4+1), zeigte im UV-Licht neben einem gelb fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,7$) nach dem Besprühen mit 0,04 proz., wäßriger Natriumfluoreszeinlösung mehrere, rotbraune, nicht fluoreszierende Flecke. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. V. blieb ein orangefarbenes Produkt mit dem Schmp. $240-250^\circ$ zurück, das in vielen Lösungsmitteln gut löslich war. Es konnte weder umkristallisiert, noch destilliert werden. Bei dem Versuch, es über eine Aluminiumoxid-Säule zu chromatographieren, erhielt man ein kräftig blau fluoreszierendes, vermutlich ringoffenes Produkt.

d) Die katalytische Reduktion mit Raney-Ni in Eisessig-Essigsäureanhydrid lieferte 2 grün fluoreszierende Produkte, die nicht getrennt werden konnten.

2) Diamidine des 2-Phenyl-thionaphthens.

(3-Methyl-phenyl)-(3'-brom-phenacyl)-sulfid (XXVc)

42 g (0,75 Mol) KOH wurden in 300 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 74,4 g (0,6 Mol) m-Thiokresol wurde die Lösung in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf unter -5° abgekühlt. Dann tropfte man unter Rühren die Lösung von 166,8 g (0,6 Mol) 3,ω-Dibrom-acetophenon in 1 l Methanol so langsam zu, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß nicht über 0° anstieg. Es fiel farbloser Thioäther aus, die überstehende Lösung war gelb gefärbt. Nachdem alles zugetropft war, wurde noch 1/4 Stde. bei unter 0° weitergerührt. Der Thioäther wurde abgenutscht, mit etwa 30 ml eiskaltem Methanol und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft im Dunkeln erhielt man 156 g (81 % d. Th.) farbloses (3-Methyl-phenyl)-(3'-brom-phenacyl)-sulfid vom Schmp. $64-65^{\circ}$, welches am Licht sich gelb färbte.

6-Methyl-2-(3'-brom-phenyl)-thionaphthen (XXVIId)

53,3 g (0,4 Mol) $AlCl_3$ wurden in 600 ml trockenem Chlorbenzol in einem 2 l-Dreihalskolben suspendiert. Dazu gab man eine Lösung von 64,2 g (0,2 Mol) XXVc in 600 ml trockenem Chlorbenzol. Unter Rühren wurde die Mischung im Wasserbad mit einem 1000 Watt Tauchsieder von Raumtemperatur auf $80-90^{\circ}$ erhitzt und bis zu einer Gesamtreaktionszeit von 2 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Danach wurde der Ansatz am Wasserhahn im fließenden Wasser abgekühlt und in eine Mischung von 1,5 l feingestoßenem Eis mit 0,2 l konz. Salzsäure eingerührt. Aus dem gesamten, erhaltenen Gemisch wurde im 3 l-Rundkolben mit der Pilz-Heizhaube alles Chlorbenzol zusammen mit

Wasser am absteigenden Kühler abdestilliert, bis keine Chlorbenzolschicht im Destillationskolben mehr vorhanden war. Das im Destillationskolben ausgefallene, braune Rohprodukt wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und auf einem Tonteller an der Luft getrocknet. Man erhielt 35 g, die aus 700 ml Eisessig umkristallisiert wurden. Nach dem Abnutschen des Niederschlages und Trocknen im Trockenschrank bei 80° erhielt man 28 g (46 % d. Th.) farbloses Produkt vom Schmp. 152-154°. Eine Analysenprobe wurde noch zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Dadurch stieg der Schmp. des XXVI, dessen Lösung in Methanol im UV-Licht blau fluoreszierte, auf 157-158,5°.

2,638 mg Substanz: 5,728 mg CO₂ ; 0,923 mg H₂O

C ₁₅ H ₁₁ BrS (303,24)	Ber.:	C = 59,41 %	H = 3,65 %
	Gef.:	C = 59,26 %	H = 3,91 %

2-(3'-Brom-phenyl)-6-cyano-thionaphthen (XXVIe)

In einem 1 l Rundkolben mit Dimroth-Kühler wurden 30,3 g (0,1 Mol) XXVI, 24 g (0,135 Mol) N-Brom-succinimid und 1-2 g Dibenzoylperoxid in 0,3 l Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Man erhitzte auf dem Drahtnetz über einer kräftigen Bunsenbrennerflamme zum Sieden und hielt die Mischung 17 Min. lang am Sieden. Hierauf wurde sofort das ausgefallene Succinimid in einer im Trockenschrank auf 60° vorgewärmten Porzellannutsche abgesaugt. Beim Stehen über Nacht im Kühlschrank fielen zitronengelbe Kristalle aus, die man abnutschte. Man erhielt 26 g (68 % d. Th.) rohes 6-Brommethyl-2-(3'-brom-phenyl)-thionaphthen vom Schmp. 126-134°.

40 g (0,29 Mol) Hexamethylentetramin wurden unter Erwärmen

in 650 ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 38,2 g (0,1 Mol) rohem 6-Brommethyl-2-(3'-brom-phenyl)-thionaphthen wurde 20 Min. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde noch warm abgenutscht und an der Luft getrocknet. Man erhielt 50 g gelbe Hexamethylen-tetramin-Verbindung, die mit 150 ml 65 proz. Essigsäure 2 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt wurde. Der in der Hitze ölig ausgefallene Aldehyd erstarrte beim Erkalten. Er wurde abgenutscht und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft erhielt man 25,4 g (80 % d. Th.) rohes, blau fluoreszierendes 2-(3'-Brom-phenyl)-6-formyl-thionaphthen vom Schmp. 203-220°. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte nach dem Besprühen mit konz. Schwefelsäure einen gelben Fleck ($R_F \sim 0,7$), der beim Erhitzen im Trockenschrank bei 110° eine grünlich-braune Farbe annahm.

35 g (0,11 Mol) rohes 2-(3'-Brom-phenyl)-6-formyl-thionaphthen wurden in einer Mischung von 300 ml Pyridin und 700 ml Äthanol heiß gelöst. Nach Zugabe von 60 g (0,87 Mol) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ wurde 5 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Das ausgefallene, fast farblose Oxim des 2-(3'-Brom-phenyl)-6-formyl-thionaphthens wurde abgenutscht und an der Luft getrocknet. Man erhielt 23 g (61,5 % d. Th.) vom Schmp. 194-197°.

30 g (0,09 Mol) des vorstehend beschriebenen Oxims wurden in 500 ml Essigsäureanhydrid 5 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man goß die noch heiße Lösung vorsichtig unter Rühren in 2 l Leitungswasser. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhielt 26 g (92,2 % d. Th.) hellbraunes Produkt vom Schmp. 153-156°. Eine Analysenprobe von 0,7 g wurde zweimal aus je 10 ml Eisessig unter Zusatz von wenig Kohle umkristallisiert. Dadurch stieg der Schmp. des XXVIe auf 158-159,5°. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol,

zeigte im UV-Licht einen blau fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,6$); nach dem Besprühen mit 0,04 Proz., wäßriger Natriumfluoreszeinlösung zeigte dieser Fleck im UV-Licht eine kräftige, gelbe Fluoreszenz.

2,852 mg Substanz: 5,998 mg CO_2 ; 0,60 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{BrNS}$ (314,21)	Ber.:	C = 57,35 %	H = 2,57 %
	Gef.:	C = 57,39 %	H = 2,35 %

2-(3'-Cyano-phenyl)-6-cyano-thionaphthen (XXVIf)

10 g (31,8 mMol) XXVIe und 10 g Cu(I)-CN wurden vermischt und im 100 ml Spitzkolben mit 30 ml Chinolin angeteigt. Dann wurde 1 Stde. am Steigrohr unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf etwa 50° wurde die braune, wachsartige Masse in eine Reibschale überführt und mit 0,25 l Chloroform angeteigt. In einem Becherglas wurde kurz aufgekocht, der anorganische Rückstand wurde abfiltriert. Das Chloroform wurde i. V. abdestilliert, die zurückbleibende, braune Masse wurde in 0,1 l heißem Toluol gelöst und mit Toluol über Aluminiumoxid (Wassermantelsäule: Durchmesser 3 cm, Füllhöhe: 18 cm) bei 90° chromatographiert. Man erhielt 2,5 g (30,2 % d. Th.) farbloses Produkt vom Schmp. $216-217^\circ$. Eine Analysenprobe von 0,1 g wurde aus 50 ml Äthanol umkristallisiert. Dabei stieg der Schmp. auf $217-218,5^\circ$. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Benzol, zeigte im UV-Licht einen blau fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,45$); nach dem Besprühen mit 0,04 Proz. wäßriger Natriumfluoreszeinlösung zeigte dieser Fleck im UV-Licht eine kräftige, gelbe Fluoreszenz.

4, 14 mg Substanz: 11, 24 mg CO₂ ; 1, 1 mg H₂O

C ₁₆ H ₈ N ₂ S (260, 317)	Ber.:	C = 73, 83 %	H = 3, 10 %
	Gef.:	C = 74, 09 %	H = 3, 08 %

XXVI f vom Schmp. 217-218, 5° schmolz im Gemisch XXVI b vom Schmp. 262-265°²⁰⁾ unter Depression bei 196-201°.

2-(3'-Amidino-phenyl)-6-amidino-thionaphthen-dihydrochlorid-dihydrat (XXVI g)

Methode a) : 15, 6 g (0, 06 Mol) XXVI f wurden in einer Mischung von 0, 1 l absolutem Alkohol und 1 l über Kalziumchlorid getrocknetem Chloroform suspendiert. Man leitete 1 1/2 Stdn. lang über konz. Schwefelsäure getrocknetes Chlorwasserstoffgas durch ein Gaseinleitungsrohr mit Glasfritte in anfangs kräftigem, gegen Ende mäßigem Strom in die Suspension ein, wobei eine klare, dunkelbraune Lösung entstand. Den Ansatz bewahrte man eine Woche unter Feuchtigkeitsausschluß im Kühlschrank auf, wobei täglich umgeschwenkt wurde. Der ausgefallene, grünlichbraune Iminoäther wurde abgenuzt und mit wenig Chloroform gewaschen.

Der oben erhaltene, chloroformfeuchte Iminoäther wurde sofort mit 600 ml NH₃-gesättigtem, absolutem Alkohol angeteigt. Man ließ die sich nach kurzer Zeit bildende, gelbe Lösung eine Woche im Kühlschrank stehen, wobei täglich umgeschwenkt wurde. Den entstandenen gelben Niederschlag nutschte man ab und löste ihn noch feucht in 0, 1 l warmem Wasser. Durch Zugabe von 0, 1 l warmer 2n Salzsäure fällte man das Diamidin-dihydrochlorid aus. Es wurde nach dem Erkalten abgenuzt, mit wenig 2n Salzsäure nachgewaschen und zuerst auf dem Tonteller und anschließend im Trockenschrank bei 100° ge-

trocknet. Man erhielt 9,5 g (39,2 % d. Th.) vom Zers. -P. 195-200°. Das Dünnschichtchromatogramm mit neutralem Aluminiumoxid "WOELM" als Adsorptionsschicht und Wasser-Pyridin-Isoamylalkohol (6 + 7 + 7) als Fließmittel zeigte im UV-Licht nur einen einzigen, schwach blau fluoreszierenden Fleck ($R_F \sim 0,6$).

Methode b): 2 g (7,6 mMol) XXVif und 2 g (0,263 Mol) Ammoniumthiocyanat wurden vermischt und 3 Std. auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 0,1 l 1/10n Salzsäure erwärmt, vom ungelösten abfiltriert und mit 0,1 l 2n Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht, mit wenig 2n Salzsäure gewaschen und zuerst auf dem Tonteller und anschließend im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Man erhielt 1,2 g (39,1 % d. Th.) vom Schmp. 187-194°. Das Dünnschichtchromatogramm, das wie unter Methode a) beschrieben entwickelt wurde, zeigte neben dem Fleck mit $R_F \sim 0,6$ noch einen Fleck mit $R_F \sim 0,3$.

Die Analysenproben wurden in der Trockenpistole i. V. bei 100° bis zur Gewichtskonstanz (nach 24 Std.) getrocknet.

2,535 mg Substanz: 4,514 mg CO₂ ; 1,071 mg H₂O
Gef.: C = 48,60 % H = 4,73 %

1,438 mg Substanz: 0,183 ml N₂ bei 25,0° unter 734 Torr
Gef.: N = 14,05 %

6,395 mg Substanz: 6,29 ml 1/100 n HCl
Gef.: N = 13,78 %

74,6 mg Substanz: 3,88 ml 1/10 n HClO₄, F = 1,01 x)
Gef.: N = 14,60 %

5,425 mg Substanz: 3,846 mg AgCl
Gef.: Cl = 17,54 %

x) Anmerkung siehe Seite 78

39,4 mg Substanz: 2,60 ml 1/10 n AgNO_3 ^{xx)}

17,190 mg Substanz: 0,13 ml 1/50 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Gef.: $\text{OC}_2\text{H}_5 = 1,18\%$

Nimmt man an, daß die Substanz mit 2 Mol HCl und 2 Mol H_2O kristallisiert, so ergibt sich ein Molekulargewicht von 403,32.

Daraus folgt:

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (403,32) Ber.: C = 47,65 %

H = 5,00 %

N = 13,89 %

Cl = 17,58 %

Der um 0,95 % zu hohe C-Gehalt läßt sich auf das gefundene Äthoxyl zurückführen, das auf Carbonsäureäthylester hindeutet. Dieser ist vermutlich beim Umlösen des Diamidins mit Salzsäure aus nicht völlig umgesetztem Iminoäther entstanden.

Anmerkungen:

- x) Bei der Titration des Diamidins mit 1/10 n Perchlorsäurelösung verwendete man eine 6 prozent. Quecksilber (II)-acetat-Lösung in wasserfreiem Eisessig als Lösungsmittel. Als Indikator diente eine 6 proz. benzolische Lösung von α -Naphtholbenzein.
- xx) Der theoretische Verbrauch an 1/10 n AgNO_3 -Lösung bei der potentiometrischen Chloridbestimmung liegt bei 1,95 ml. Der gefundene Mehrverbrauch deutet auf die teilweise Bildung eines Silbersalzes des Diamidins hin.

2-(4'-Cyano-phenyl)-6-cyano-thionaphthen-1,1-dioxid (XXVIIa) ²⁰⁾

7 g (26,9 mMol) XXVIb ²⁰⁾ wurden in 500 ml Eisessig am Rückfluß zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung tropfte man rasch 50 ml 30 proz. H₂O₂. Man hielt noch 10 Min. im Sieden, wobei sich eine klare, gelbe Lösung bildete. Beim Erkalten schieden sich gelbe Nadeln ab, die nach dem Stehen über Nacht abgenutscht und mit Wasser gewaschen wurden, bis der stechende Geruch nach Peressigsäure verschwunden war. Nach dem Trocknen an der Luft erhielt man 5,6 g (71 % d. Th.) vom Schmp. 314-319°. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: Chloroform-Aceton (9+1), zeigte im UV-Licht neben einer geringfügigen, schwach gelb fluoreszierenden Verunreinigung (R_F ~ 0,9) einen kräftig hellblau fluoreszierenden Fleck (R_F ~ 0,7).

2-(4'-Amidino-phenyl)-6-amidino-thionaphthen-1,1-dioxid-dihydrochlorid-dihydrat (XXVIIb)

7 g (0,024 Mol) XXVIIa wurden in einer Mischung von 150 ml absolutem Äthanol und 1,2 l über Kalziumchlorid getrocknetem Nitrobenzol suspendiert. Man leitete 2 Stdn. über konz. Schwefelsäure getrocknetes Chlorwasserstoffgas wie oben bei XXVIg beschrieben ein. Danach bewahrte man den Ansatz unter Feuchtigkeitsausschluß eine Woche im Kühlschrank auf. Der ausgefallene, gelbe Iminoäther wurde abgenutscht und mit wenig Chloroform gewaschen.

Der oben erhaltene, noch lösungsmittelfeuchte Iminoäther wurde mit 350 ml NH₃-gesättigtem, absolutem Äthanol angeteigt. Man ließ die sich nach kurzer Zeit bildende, gelbe Lösung 2 Wochen bei Raumtemperatur stehen. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abgenutscht. Er wog nach dem Trocknen an der Luft 1,7 g. Nach dem Eindampfen des Alkohols i. V. wurden aus der Mutterlauge weitere 5,1 g gelbes Pro-

dukt erhalten. Man löste die vereinigten Produkte aus 150 ml 2n Salzsäure rasch um und erhielt 3 g (31,3 % d. Th.) XXVIIb, das ab 340° sinterte und bei 346-350° schmolz. Das Dünnschichtchromatogramm, Fließmittel: konz. NH₄OH-Dioxan (1+4), zeigte einen gelben Fleck, der nach völligem Trocknen im UV-Licht schwach orange fluoreszierte ($R_F \sim 0,6$).

Die Analysenproben wurden in der Trockenpistole i. V. bei 100° bis zur Gewichtskonstanz (nach 24 Stdn.) getrocknet.

2,037 mg Substanz: 3,466 mg CO₂ ; 0,742 mg H₂O

Gef.: C = 46,44 %

H = 4,08 %

6,642 mg Substanz: 4,168 mg AgCl

Gef.: Cl = 15,52 %

1,500 mg Substanz: 0,171 ml N₂ bei 24,5° unter 742 Torr

Gef.: N = 12,77 %

97,8 mg Substanz: 4,2 ml 1/10n HClO₄, F = 1,01

Gef.: N = 13,0 %

Nimmt man an, daß die Substanz mit 2 Mol HCl und 2 Mol H₂O kristallisiert, so ergibt sich ein Molekulargewicht von 435,31. Daraus folgt:

C₁₆H₂₀Cl₂N₄O₄S (435,31) Ber.: C = 44,15 %

H = 4,63 %

Cl = 16,29 %

N = 12,87 %

(4-Methyl-phenyl)-(4'-methyl-phenacyl)-sulfid (XXVb) ¹⁶⁾ x)

35 g (0,625 Mol) KOH wurden in 600 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 62 g (0,5 Mol) p-Thiokresol wurde die Lösung in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf unter -5° abgekühlt. Dann tropfte man unter Rühren die Lösung von 106,5 g (0,5 Mol) ω -Brom-4-methyl-acetophenon in 0,9 l Methanol so langsam zu, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß nicht über 0° anstieg. Nach etwa 2 Stdn. war alles zuge-
tropft. Man rührte den Ansatz noch 20 Min. bei unter 0° und nutschte dann sofort den farblosen Thioäther ab, wusch ihn mit wenig eiskaltem Methanol und anschließend mit viel Wasser neutral. Man erhielt 86 g (67 % d. Th.), welches bis 60° zusammengeschmolzen war (Lit. - Schmp. $112-115^{\circ}$), und welches ohne Reinigung weiterverarbeitet wurde.

6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen (XXVIa) ²⁰⁾ x)

66,6 g (0,5 Mol) $AlCl_3$ wurden in 120 ml trockenem Chlorbenzol in einem 1 l Dreihalskolben suspendiert. Dazu gab man die klare Lösung von 51,2 g (0,2 Mol) XXVb in 120 ml trockenem Chlorbenzol. Unter Rühren wurde die Mischung im Wasserbad von Raumtemperatur auf $80-90^{\circ}$ erhitzt und 5 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Danach ließ man den Ansatz abkühlen und goß ihn in eine Mischung von 150 ml konz. Salzsäure und 350 ml Leitungswasser. Aus dem gesamten, erhaltenen Gemisch wurde im 2 l Rundkolben mit einer Pilz-Heizhaube alles Chlorbenzol zusammen mit Wasser am absteigenden Kühler abdestilliert, bis keine Chlorbenzolschicht im Destillationskolben mehr vorhanden war. Das im Destillationskolben ausgefallene, braune Rohprodukt wurde nach

x) von Frl. stud.pharm. H. M o r i s s e als Literaturpräparat hergestellt.

dem Erkalten abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen und an der Luft getrocknet. Man löste aus 0,3 l Glykolmonomethyläther unter Zusatz von Kohle mit einem Heißwassertrichter um. Den im Filtrat ausgefallenen Kristallniederschlag nutschte man ab und digerierte ihn auf der Nutsche zweimal mit je 30 ml Methanol. Beim Trocknen an der Luft erhielt man 18,5 g (39 % d. Th.) vom Schmp. 186-189° (Lit. - Schmp. 192-193°²⁰).

(4-Brom-phenyl)-(4'-brom-phenacyl)-sulfid (XXVe)

1,7 g (36 mMol) KOH und 5,7 g (30 mMol) p-Brom-thiophenol wurden nacheinander unter gelindem Erwärmen in 50 ml Methanol gelöst. Daneben löste man 8,4 g (30 mMol) ω ,p-Dibromacetophenon unter Erwärmen in 350 ml Methanol. Man ließ beide Lösungen auf Raumtemperatur abkühlen. Unter Umrühren mit einem Glasstab goß man die Lösung des ω ,p-Dibromacetophenons in einem Zuge zur Lösung des p-Brom-thiophenols. Sofort fiel der weiße Thioäther aus, die überstehende Lösung war rosa gefärbt. Man bewahrte den Reaktionsansatz 1 Stde. im Kühlschrank auf und nutschte dann den Thioäther ab, befeuchtete ihn mit wenig eiskaltem Methanol und nach dem Absaugen anschließend mit viel Wasser. Nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 100° erhielt man 10,5 g (94,5 % d. Th.) vom Schmp. 143-144,5°.

Ringschlußversuch: 5 g (37,6 mMol) $AlCl_3$ wurden in 45 ml trockenem Chlorbenzol suspendiert. Dazu gab man eine Lösung von 5,8 g (16 mMol) XXVe in 45 ml trockenem Chlorbenzol. Unter Rühren wurde die Mischung im Wasserbad rasch von Raumtemperatur auf 90° erhitzt und bis zu einer Gesamtreaktionszeit von 45 Min. bei dieser Temperatur belassen. Danach wurde der Ansatz am Wasserhahn im fließenden Wasser abgekühlt und in eine Mischung von 0,3 l feingestos-

senem Eis mit 40 ml konz. Salzsäure eingerührt. Nach Zugabe von 50 ml Chloroform wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser und anschließend mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittelgemisch i. V. bis fast zur Trockene abdestilliert. Der Rückstand wurde abgenutscht, auf der Nutsche mit wenig Chloroform gewaschen und auf dem Tonteller an der Luft getrocknet. Man erhielt 2,3 g zitronengelbes Produkt vom Schmp. $206-212^{\circ}$. Nach 2 Kristallisationen aus je 50 ml Eisessig stieg der Schmp. auf $210-212^{\circ}$. Die Substanz schmolz im Gemisch mit 2-(4'-Brom-phenyl)-thionaphthen unverändert bei $210-212^{\circ}$. Dadurch wurde bewiesen, daß beim Ringschluß mit Aluminiumchlorid das Brom am Thionaphthenring abgespalten wurde.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) O. Dann und P. Nickel,
Liebigs Ann. Chem. 667, 101 (1963).
- 2) O. Dann und M. Kokorudz,
Ber. dtsch. chem. Ges. 91, 172 (1958).
- 3) J.N. Chatterjea and S.K. Roy,
J. Indian Chem. Soc. 34, 98 (1957), ref. C.A. 51, 16445 f (1957).
- 4) H. Stork, Diss. Erlangen 1961.
- 5) K.B.L. Mathur and H.S. Mehra,
J. chem. Soc. (London) 1960, 1954.
- 6) S. Kawai, T. Nakamura und N. Sugiyama,
Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1146 (1939).
- 7) E. Hieke, Diss. Erlangen 1961.
- 8) O. Dann, J. Lang und H. Vohl,
Liebigs Ann. Chem. 631, 116 (1960).
- 9) F. Ebel und W. Deuschel,
Ber. dtsch. chem. Ges. 89, 2799 (1956).
- 10) E. Lippert, W. Nägele, I. Seibold-Blankenstein,
U. Staiger und W. Voss,
Z. analyt. Chem. 170, 1 (1959).
- 11) Org. Syntheses 32, 41 (1952),
John Wiley & Sons, New York.
- 12) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie,
5, 839 (1954).
- 13) P. Nickel, Diss. Erlangen 1961.
- 14) R. Kuhn und H.J. Haas,
Angew. Chem. 67, 785 (1955).

- 15) L. P. Walls, Progress in Medicinal Chemistry, Vol. III, 52
Butterworth & Co., Ltd., London 1963.
- 16) R. Rößler, Diss. Erlangen 1959.
- 17) W. Davis, J.E. Banfield, N.W. Gamble and
S. Middleton, J. Chem. Soc. (London) 1956, 4791.
- 18) R. Rößler, Laborjournal 1959.
- 19) A. Delisle, Liebigs Ann. Chem. 260, 250 (1890).
- 20) E. Hieke, Laborjournal 1962.
- 21) G. Volz, Privatmitteilung.
- 22) W. Baker, A.S. El-Nawawy and W.D. Ollis,
J. Chem. Soc. (London) 1952, 3163.
- 23) May & Baker Ltd., A.J. Ewins and J.N. Ashley,
Engl.Pat. 510097 (1939), Amer.Pat. 2204983.
- 24) A. Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892.
- 25) J.D. Bower, F.F. Stephens and D.G. Wibberley,
J. Chem. Soc. (London) 1950, 3336.
- 26) H.H. Misserre, Laborjournal 1964.
- 27) M.W. Partridge and F.W. Short,
J. Chem. Soc. (London) 1947, 390.
- 28) J.S. Moffalt, J. Chem. Soc. (London) 1951, 625.
- 29) R.J. Schnitzer and F. Hawking,
Experimental Chemotherapy, Vol. I, Academic Press, New York -
London 1963.
- 30) W.R. Sorenson and T.W. Campbell,
Preparative Methods of Polymer Chemistry,
Interscience Publishers, Inc., New York 1961.

- 31) E. H i e k e, Pharmaz. 18, 653 (1963).
 - 32) P. N i c k e l, Laborjournal 1964.
 - 33) H o u b e n - W e y l, Methoden der Org. Chemie 4/2, 95, 129
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
 - 34) G. K r ä n z l e i n, Aluminiumchlorid in der org. Chemie,
Verlag Chemie, Berlin 1930.
 - 35) E. L i p p e r t, Angew. Chem. 73, 695 (1961).
 - 36) A. S c h ö b e r l, Angew. Chem. 70, 646 (1958).
 - 37) U l l m a n n s Enzyklopädie der technischen Chemie,
12, 763 (1960).
-

Lebenslauf

Am 24. Dezember 1935 wurde ich, Herbert H a h n, als Sohn des Kaufmanns Georg Hahn und seiner Ehefrau Elise, geb. Hofmann, in Erlangen geboren. Hier besuchte ich vom September 1942 bis zum Juli 1946 die Volksschule. Im September 1946 trat ich in das Humanistische Gymnasium in Erlangen ein. Im Juli 1954 bestand ich an dieser Schule die Reifeprüfung. Im Anschluß daran studierte ich an der Universität Erlangen zwei Semester Chemie und absolvierte ab Oktober 1955 in der Leibniz-Apotheke in Nürnberg eine zweijährige Praktikantenzeit. Nach der pharmazeutischen Vorprüfung, die ich 1957 in Nürnberg ablegte, studierte ich sechs Semester Pharmazie an der Universität Erlangen und bestand dort im März 1961 die pharmazeutische Staatsprüfung. Vom November 1961 an war ich im Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg als wissenschaftliche Hilfskraft tätig; ab Juni 1963 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

Am 30. März 1962 heiratete ich Frl. Johanna Mak aus Lauingen (Donau).

ooOoo

Fotodruck

- Wiltrud Hög, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 1636 -